Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

165. BAND, 4. HEFT

MIT 5 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 14. JANUAR 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 165 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen Seite

Török, T., M. Kovács und S. Kerekes, Untergrundkorrektur und Auswertung mit einem projizierbaren Graphikon für die Spektralanalyse. Mit 2 Textabbildungen . 241

Majumdar, A. K., and S. P. Bag, Quinolinic Acid as a Reagent for the Gravimetric and Volumetric Estimation of Palladium 247

Geilmann, W., und K.-H. Neeb, Die Verwendung der Verdampfungsanalyse zur Erfassung geringster Stoffmengen. II. Der Nachweis und die Bestimmung kleinster Thalliumgehalte. Mit 1 Textabbildung 251

Zimmer, H., Ein Verfahren zur photometrischen Bestimmung von Thallium. Mit 1 Textabbildung 268

Tišler, M., p-Chlorbenzoylisothiocyanat als Reagens zur Charakterisierung von primären und sekundären Aminen 272

Halfter, G., Ein Verfahren zur Bestimmung des Bedarfes an Nitriermittel organischer Verbindungen für analytische Zwecke 275

Riemschneider, R., und J.-C. Hilscher, Zur Chemie von Polyhalocyclopentadiënen und verwandten Verbindungen. XIV. Mitteilung. Über die quantitative Bestimmung von Thiodan 278

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Loránd Eötvös Universität, Budapest, und Abteilung für Materialprüfung der Eisen- und Metallwerke Csepel, Budapest

Untergrundkorrektur und Auswertung mit einem projizierbaren Graphikon für die Spektralanalyse

Von

TIBOR TÖRÖK, MÁRTA KOVÁCS geb. PÁLYI und SAROLTA KEREKES geb. CSÉTI

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. Juli 1958)

Einleitung

Die Intensität der auf derselben Wellenlänge vorhandenen Untergrundstrahlung addiert sich zur Intensität der Spektrallinie des Zusatzelementes. Bei Verminderung der Konzentration des Elementes hört die Linearität der Auswertungskurve von dem Augenblick an auf, in dem die Intensität des Untergrundes, bezogen auf die Intensität der Linie, nicht mehr vernachlässigt werden kann. Die Abweichung von der Linearität ist um so größer, je geringer die Konzentration des Elementes ist. Die Erscheinung spielt also in erster Linie bei der Spurenanalyse eine wichtige Rolle. Durch die Krümmung der Auswertungskurve wird die quantitative Auswertung der Spektren äußerst kompliziert. Zur Vermeidung der Störung des Untergrundes sind verschiedene Korrektionsmethoden bekannt.

Die ältesten Korrektionsmethoden[1,8] schreiben die Bestimmung der auf der Linie selbst meßbaren Intensität $I_Z + I_U$ und der neben der Linie befindlichen Intensität I_U auf Grund einer mit Hilfe der Schwärzungskurve erfolgenden Bestimmung vor. Die effektive Intensität der Linie beträgt demnach $(I_Z + I_U) - I_U$. Die Intensität ergibt sich in Einheiten, welche bei Aufstellung der Schwärzungskurve willkürlich gewählt worden sind. Hierdurch werden jedoch keine Störungen verursacht, da doch die zur Analyse nötigen Intensitätsverhältniswerte von der Wahl der Einheit unabhängig sind.

Die neueren Verfahren unterscheiden sich von den älteren dadurch, daß als Einheit der Intensität die Intensität des Untergrundes ($I_U = 1$) gewählt wird. In Kenntnis der Größe $I_Z + I_U$ besteht die Korrektur in einem Abziehen der Einheit[2]. An Stelle der Intensitätswerte wird zweckmäßigerweise mit Hilfe von deren Logarithmen, das heißt den Y-Werten,

vorgegangen. So können im Falle von $I_U = 1$ die Logarithmen der nicht korrigierten und korrigierten Intensitäten wie folgt angeschrieben werden:

$$\Delta Y_{Z+U/U} = \log \frac{I_Z + I_U}{I_U} = \log x \equiv S \tag{1}$$

$$\Delta Y_{Z/U} = \log \frac{I_Z}{I_U} = \log (x—1) \equiv W \tag{2}$$

was soviel bedeutet, daß das Verfahren der Untergrundkorrektion formell mit der Seidelschen Transformation identisch ist. Die zweckmäßige praktische Durchführung kann mit Hilfe einer Tabelle[3,5,7], eines Rechenschiebers[3,6], oder Diagramms[4], oder einer elektrischen analogen Rechenmaschine[11] erfolgen.

In dem Spezialfall, wo zwischen der Konzentration einerseits und dem dem Analysenpaar zugehörigen Intensitätsverhältnis andererseits ein linearer Zusammenhang besteht, kann die Untergrundkorrektion in einfacher Weise vorgenommen werden. Die Korrektion besteht im wesentlichen darin, daß von den auf der linearen Auswertungskurve erhaltenen Konzentrationswerten ein vorher bestimmter Konzentrationswert abgezogen wird[10].

Beschreibung des Verfahrens

Das Verfahren ist im wesentlichen eine Weiterentwicklung der graphischen Methode von J. K. Hurwitz[4]. Das Diagramm wird im Interesse einer praktischen Handhabung projizierbar ausgestaltet und mit einer ebenfalls mit dem Diagramm zusammen projizierbaren, durch das Origo hindurchgehenden Indexlinie veränderlicher Winkelstellung versehen. Hierdurch wird eine von einem ΔY-Wert ausgehende direkte Bestimmung der Konzentration ermöglicht.

Das Wesen des Verfahrens ist aus Abb. 1 ersichtlich. Mit Hilfe des auf Grund der Gl. (1) und (2) aufgetragenen Graphikons $\log x$, $\log (x — 1)$ (Abb. 1a), ergibt sich der zu dem Wert $\Delta Y_{Z+U/U}$ gehörende korrigierte Wert $\Delta Y_{Z/U}$. Wird nun der Konzentrationswert mit c_o, der Reziprokwert der Steilheit hingegen mit b bezeichnet, die zu der mit Untergrund korrigierten — also linearen Auswertungskurve $\Delta Y_{Z/U}$, $\log c$ gehören, so wird der Logarithmus der fraglichen Konzentration c durch die Gl. (3) gegeben:

$$\log c = b \Delta Y_{Z/U} + \log C_o. \tag{3}$$

Aus dem so erhaltenen Wert von $\Delta Y_{Z/U}$ ergibt sich unmittelbar der Wert $b \cdot \Delta Y_{Z/U}$ mit Hilfe der durch das Origo des Koordinatensystems hindurchgehenden Indexlinie, deren Steigungswinkel dem Wert b entsprechend eingestellt wird (Abb. 1a). Wird die zum Auftragen der $\Delta Y_{Z+U/U}$-Werte verwendete lineare Skala mit einer unabhängig verschiebbaren Skala c logarithmischer Einteilung so kombiniert, daß auf die Abszissen-

achse die Skalenteilung 0 der Skala ΔY und die Skalenteilung C_o der Skala c aufgetragen wird, ergibt sich auf der letzteren die fragliche Konzentration unmittelbar (Abb. 1b). Wird das projizierte Bild des im Spektrenprojektor vorhandenen, auf die Platte aufgenommenen Graphikons und der auf eine entsprechende Winkelstellung eingestellten Indexlinie der Abszissenachse entlang so weit nach rechts verschoben, bis die

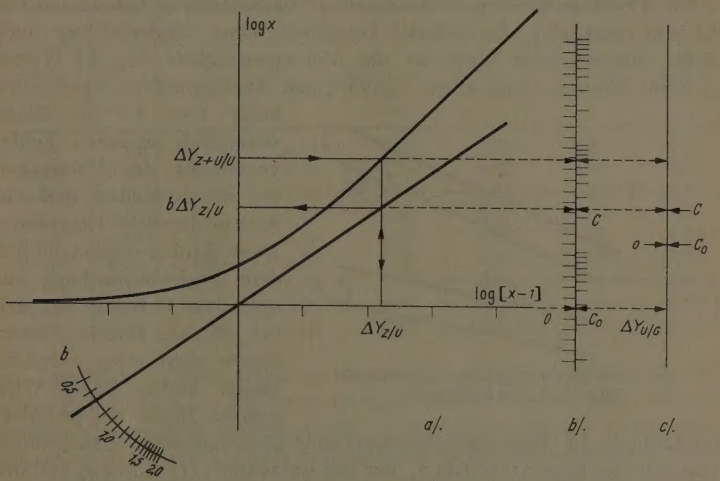


Abb. 1. Schema der Durchführung der Untergrundkorrektion und Auswertung

Kurve desselben die auf dem Schirm des Projektors liegende Doppelskala bei dem dem nicht korrigierten Wert entsprechenden Skalenteil $\Delta Y_{Z+U/U}$ schneidet, so kann beim Schnittpunkt der Indexlinie die Konzentration auf der Skala c unmittelbar abgelesen werden. Wird nun die Linie des Spurenelementes nicht mit der Untergrundstrahlung, sondern mit einer Grundelementenlinie verglichen, verändert sich das Verfahren nach Abb. 1c. In diesem Falle entspricht auf dem Graphikon dem Wert $\Delta Y = 0$ auf der Skala ΔY nicht 0, sondern $\Delta Y_{U/G}$. Es gilt nämlich, daß

$$\Delta Y_{Z+U/U} = \Delta Y_{Z+U/G} - \Delta Y_{U/G}. \tag{4}$$

Die Ausführung des projizierbaren Doppelgraphikons wird unten geschildert. Das durch die Skala b ergänzte Diagramm log x, log $(x-1)$ wird auf eine $9 \cdot 12$ cm-Platte aufgenommen. An der Emulsionsseite der Platte wird eine weitere, mit einer Öffnung von 5 mm Durchmesser versehene Glasplatte befestigt. Die Öffnung ist dem Origo des Koordinatensystems konzentrisch. In diese Öffnung paßt eine Glasscheibe spielfrei ein. Auf ihrer dem Diagramm zugewendeten Seite zieht eine genau diametrale Indexlinie durch. Auf die obere Seite der Scheibe ist zum Schutz vor Staub eine Glasplatte angeklebt. Die Skala ΔY, log c ist aus Plexiglas verfertigt. Wird aber in einem Gebiet höheren Konzentrationbereiches gearbeitet, so kann es

leicht vorkommen, daß die Abszissenachse in dem Sichtfeld des Diagramms nicht in Erscheinung tritt; in diesem Falle wäre also die Einstellung der Abszissenachse auf die Nullteilung der Skala ΔY nicht möglich. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, wird das Diagramm mit den Ordinatenwerten von 0,50, 1,00, 1,50 entsprechenden Abszissenlinien versehen.

Maximaler Ablesungsfehler

Die ΔY-Skala des Gerätes besitzt eine 0,01-Einteilung, von der ein Teil 1,8 mm entspricht. Da Zehntel Bruchteile einer Skalenteilung noch sicher einzuschätzen sind, ist die Ablesegenauigkeit des ΔY-Wertes $\pm$ 0,001 Einheit, was einen $\pm$ 0,25%igen Analysenfehler verursachen kann (bei $b = 1$). Einen wesentlich größeren Fehler verursacht das Übertragen auf der Indexlinie und auf dem projizierten Diagramm. Diese Linien erscheinen auf dem Projektionsschirm aus optischen Gründen nämlich als schmale Streifen, deren Breite nicht mehr vernachlässigt werden kann. Wird nun die Breite der projizierten Linie (in ΔY- Einheiten gemessen) mit δ, die entsprechende Richtungstangente der Linie (I) mit tg α_1, der der Indexlinie (II) mit tg α_2 und der resultierende Fehler, ebenfalls in ΔY-Einheiten, mit Δ bezeichnet (Abb. 2), so gilt auf Grund einer einfachen geometrischen Erwägung

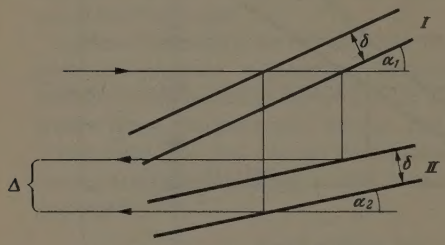


Abb. 2. Schema des Zusammenhanges zwischen Linienbreite und Maximalfehler

$$\Delta = \delta \frac{\text{tg } \alpha_2}{\text{tg } \alpha_1} \sqrt{1 + \text{tg}^2 \alpha_1} + \delta \sqrt{1 + \text{tg}^2 \alpha_2} \tag{5}$$

die tg α_1- und tg α_2-Werte sind auf Grund der Abb. 1:

$$\text{tg } \alpha_1 = \frac{d \log x}{d \log (x - 1)} = \frac{x - 1}{x} \tag{6}$$

$$\text{tg } \alpha_2 = b \tag{7}$$

wo

$$x = \text{num log } \Delta Y_{Z+U/U}. \tag{8}$$

Ein Oktav der log c-Skala des Gerätes entspricht einer 1,00 ΔY-Einheit, woraus folgt, daß der relative Analysenfehler bei dem in Betracht kommenden geringen Δ-Wert, in guter Annäherung 250 Δ ist. Die Tab. 1 zeigt die zu den verschiedenen tg α_1- und b-Werten gehörigen berechneten (Re) und auf graphischem Wege erhaltenen (Gr) 250 Δ-Werte bei dem im vorigen Falle gültigen $\delta = 0{,}002$ Wert. Die erste Spalte der Tab. 1 enthält die sich bei je 0,10 vergrößernden, den tg α_1-Werten entsprechenden und die Ausgangswerte der Auswertung bildenden $\Delta Y_{Z+U/U}$-Werte.

Aus den Angaben der Tabelle kann festgestellt werden, daß die auf Grund der Formel (5) berechneten und die auf Grund der tatsächlichen Ablesungen bestimmten relativen Fehlerwerte in jedem Falle gut übereinstimmen. Wie ersichtlich, vermindert sich der Fehler mit der Zunahme des $\Delta Y_{Z+U/U}$-Wertes steil, nimmt jedoch mit der Zunahme des Wertes b

Tabelle 1. *Maximalwert des Ablesungsfehlers*

$Y_{Z+U/U}$	tg 1	b					
		0,5		1,0		1,5	
		Re	Gr	Re 250	Gr	Re	Gr
0,046	0,10	3,35	3,47	5,77	6,00	8,29	8,37
0,098	0,20	1,82	1,85	3,25	3,47	4,65	4,62
0,156	0,30	1,42	1,40	2,37	2,42	3,25	3,40
0,222	0,40	1,22	1,05	2,05	2,17	2,77	2,82
0,301	0,50	1,12	1,05	1,82	1,92	2,42	2,47
0,399	0,60	1,05	1,05	1,67	1,62	2,17	2,25
0,523	0,70	1,00	1,05	1,57	1,62	2,17	2,15
0,699	0,80	0,95	1,05	1,50	1,62	1,87	2,00
1,000	0,90	0,92	1,05	1,45	1,40	1,87	1,92

zu. Der Fehler erreicht selbst im ungünstigsten Falle nicht 10%, in welchem Falle jedoch die Fehler der Analyse dermaßen groß sind, daß eine größere Genauigkeit ohnehin nicht zu erreichen wäre. Es ist zu unterstreichen, daß die in der Tab. 1 enthaltenen Werte den maximalen Fehler einer Ablesung bedeuten, so daß der wahrscheinliche Fehler bedeutend kleiner ist.

Die Verwendung des Verfahrens bei der praktischen Analyse

Mit Hilfe praktischer Analysen wurde der Fehler des schnellen Auswertungsverfahrens mit dem Gesamtfehler der Analyse verglichen. *Zur Bestimmung des Ti- und Zn-Gehaltes von Hüttenaluminium* wurden auf Grund von insgesamt 100 Messungen, die an zehn verschiedenen Platten vorgenommen wurden, die Werte $\Delta Y_{U/Al} = -0{,}67$, sowie $b_{Zn} = 0{,}70$, $b_{Ti} = 1{,}10$ und $c_{oTi/U} = 0{,}0065$, $c_{oZn/U} = 0{,}038$, $c_{oTi/Al} = 0{,}036$, $c_{oZn/Al} = 0{,}15$ bestimmt. Der quadratische Mittelwert des Fehlers, welcher aus den Meßangaben $\Delta Y_{Z+U/U}$ bzw. $\Delta Y_{Z+U/G}$ mit Hilfe einer Berechnungsauswertung (Re), also mit einem Verfahren ohne Auswertungsfehler gewonnen worden ist, wurde mit dem Fehler des graphischen Verfahrens (Gr) verglichen. Aus dem Vergleich gemäß Tab. 2 ist zu entnehmen, daß der Fehler des Schnellverfahrens neben der von der Auswertung unabhängigen übrigen Streuung der Analyse vollkommen vernachlässigt werden kann. Gleichzeitig kann festgestellt werden, daß die Genauigkeit der auf Grund der Werte $\Delta Y_{Z+U/U}$ einfacher vorzunehmenden Analysen praktisch gleich denen der auf Grund der Werte $\Delta Y_{Z+U/G}$ vorgenommenen ist[9].

Schließlich sind *Molybdänbestimmungen* in Stählen mit Hilfe des Linienpaares Mo 3170,34/Fe 3205,40 vorgenommen worden. Bekanntlich fällt diese Mo-Linie mit der Fe-Linie 3170,34 zusammen, was wegen der Addition zum Untergrund starke Störungen verursacht. Mit Hilfe von auf je fünf Platten vorgenommenen je zehn Aufnahmen wurde der auf der Fe-Linie

Tabelle 2. *Vergleich der berechneten (Re) und auf graphischem Wege erhaltenen Werte des Analysenfehlers*

Ti %	Zn %	$Y_{Z+U/U}$	Z/U		Z/G	
			Re	Gr	Re	Gr
0,003	—	0,20	±12,2	±12,6	±10,8	±12,6
0,02	—	0,48	± 2,6	± 2,7	± 2,7	± 2,7
—	0,009	0,06	±20,8	±21,3	±21,2	±21,3
—	0,12	0,68	± 5,3	± 5,3	± 4,4	± 5,3

3170,34 und auf der als Kontrollinie gewählten Fe-Linie 3166,44 meßbare Wert $\Delta Y_{Fe\,3170/Fe\,3166} = -0{,}21$ festgestellt. Wenn die Analysen mit den Konstanten $b = 1{,}19$ und $c_0 = 0{,}015$ durchgeführt wurden, ergab sich bei der Bestimmung von 0,15% Mo mit Hilfe einer Auswertung durch Berechnung ein Fehler von ± 4,8%, mit Hilfe einer graphischen Methode hingegen ein Fehler von ± 5,5%.

Die *Aluminiumanalysen* erfolgten mit einer Elektrodenpaarmethode mit Niederspannungsanregung (500 V, 2,5 μF, 1,00 mH). Verwendet wurde der Spektrograph Qu 24 (Spaltbreite = 20 μ) mit der Agfa-Platte spektral blau extrahart; die Schwärzungsmessung der Linienpaare Ti 3349,035/Al 3064,394 und Zn 3345,020/Al 3064/304 erfolgte mit Hilfe eines Zeiss'schen Schnellphotometers. Die ΔY-Werte ergaben sich aus den Schwärzungswerten S mit Hilfe der entsprechenden $\varkappa$- und γ-Werte.

Bei der *Stahlanalyse* fand eine Aluminium-Gegenelektrodenmethode mit einer Hochspannungsfunkenanregung (15 kV, 3500 pF, 0,8 mH) Anwendung. Zu den Messungen diente wieder der Spektrograph Qu 24 (Spaltbreite = 25 μ). Die Aufnahmen erfolgten auf Agfa-Platten spektral blau extrahart. Die Analysenlinien sind oben angegeben. Angewendet wurde eine P-Transformation und γ-Korrektion.

Zusammenfassung

Nach einer Literaturübersicht wird ein Schnellverfahren für die Untergrundkorrektion und die gleichzeitige Auswertung beschrieben. Dies erfolgt mit Hilfe eines mit einem Spektralprojektor projizierten Graphikons, einer Indexlinie veränderlicher Winkelstellung und mit einer auf den Projektionsschirm gelegten ΔY- und log c-Skala. Die Genauigkeit des Verfahrens wird unter Berechnung des Ablesungsfehlers und auf Grund praktischer Bestimmungen festgestellt. Die erreichbare Genauigkeit erweist sich als genügend. Die gute Verwendbarkeit der Methode wird an praktischen analytischen Beispielen gezeigt.

Literatur

[1] Cholak, J., u. R. V. Story: J. opt. Soc. America. **32**, 502 (1942). — [2] Harvey, C. E.: Appl. Res. Lab., Glendole, Calif. 1947. Siehe N. H.Nachtrieb: Spectrochemical Analysis. Edit. 1, Seite 238. Mc Graw Hill, New York, 1950. — [3] Honerjäger-Sohm, M., u. H. Kaiser: Spectrochim. Acta, **2**, 396 (1944). — [4] Hurwitz, J. K.: Analyt. Chemistry **25**, 1028 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 191 (1955). — [5] Macaulay Inst. Annual Report (1943/44). — [6] McKensie, R. M., and A. W. Palm: Australian J. appl. Sci. **6**, 38 (1955). — [7] Mitchell, R. L., R. O. Scott and V. C. Farmer: Nature (London) **157**, 193 (1946). — [8] Pierce, W. C., and N. H. Nachtrieb: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 774 (1941). — [9] Prokofjev, V. K.: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **14**, 660 (1950). — [10] Török, T.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **2**, 347 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **142**, 209 (1954). — [11] Török, T.: Colloq. Spectroscop. Internat. VI. Amsterdam 1956. S. 420. Pergamon Press Ltd. London.

Universitätsdozent Dr. T. Török, Budapest VIII, Múzeum-körút 4/b (Ungarn)

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta (India)

Quinolinic Acid as a Reagent for the Gravimetric and Volumetric Estimation of Palladium

By

A. K. Majumdar and S. P. Bag

(Eingegangen am 28. Juli 1958)

In a recent communication[1] it has been shown that β-amino-picolinic acid behaves as a highly selective reagent for the gravimetric and volumetric determination of palladium, which is precipitated in presence of the common ions and the platinum metals at a wide range of p_H.

The investigation on the use of quinolinic acid as an organic analytical reagent reveals that palladium can be quantitatively precipitated from an acidity of 0.25 N with respect to hydrochloric or nitric acid up to a maximum p_H of 2.1, while most of the common ions and other platinum metals remain in solution. Like β-amino-picolinic acid, this reagent also is highly selective in its behaviour as a precipitant.

Copper is the only ion which interferes with the estimation of palladium. This is, however, eliminated by complexing copper with EDTA and then precipitating palladium from the solution at a p_H of 2.1. The palladium complex is quite insoluble even in hot water.

In the volumetric estimation, the palladium complex, after separation from the interfering ions, is dissolved in potassium cyanide solution and the excess of the cyanide is back titrated with standard silver nitrate solution.

Experimental

Reagents and Standard Solutions

Chemicals used were all of A.R. quality. Solution of palladium was prepared from palladium chloride of Johnson and Matthey and standardised gravimetrically as the palladium dimethyl glyoxime complex.

Quinolinic acid[2] was prepared by the oxidation of 8-hydroxy quinoline with fuming nitric acid (D 1.52), purified from 40% acetic acid and recrystallised from hot water. A 1% aqueous solution of the reagent was prepared by dissolving 1 g of recrystallised quinolinic acid (m.p. 192—194° C) in hot water, cooling and then making the volume of the solution to 100 ml with water.

Standard solutions of other ions were prepared from their chlorides or nitrates and the strengths of them per ml were determined by the standard procedures.

Other chemicals and standard solutions utilised were the same as used previously[1]. p_H-Measurements were made with a Cambridge p_H indicator.

Composition of Palladium Complex

The palladium was precipitated from the solution at a p_H below 2.1 by the method given below and the precipitate after filtration, washing, and drying at 110° C to a constant weight, was decomposed first by digestion with fuming nitric acid and then by evaporating to fumes with a mixture of sulphuric and perchloric acids. The residue was mixed with 1.5 ml of concentrated hydrochloric acid and diluted to 100 ml. The palladium of the solution was determined by the dimethyl glyoxime method.

The complex was found to have the composition, $Pd(C_7H_4O_4N)_2$. (% Pd calc. 24.316; found 24.275.)

Gravimetric Determination

Effect of p_H

The p_H of a palladium solution, diluted to about 100 ml, was adjusted by dilute hydrochloric acid and then the reagent solution, sufficient to completely precipitate palladium (5—10 ml of 1% reagent solution were required for every 10 mg of palladium), was added and the solution was boiled for about 5 minutes with stirring. The precipitate formed was allowed to settle and was filtered through weighed sintered glass or gooch crucible. The filtrate was kept for the measurement of the p_H of the solution. The precipitate after thorough washing with hot water was dried at 110° C and weighed.

Table 1
Pd taken = 6.55 mg

Acidity or p_H	Weight of complex mg	Pd found mg
0.5 N	16.8	4.085
0.25 N	26.8	6.48
1.1	26.6	6.43
1.5	26.8	6.48
1.8	27.0	6.53
2.1	26.6	6.43
2.5	18.4	4.475
2.8	9.6	2.33

Results in Table 1 show that the palladium is quantitatively precipitated from solutions with acidities of 0.25 N to a maximum p_H of 2.1.

Effect of Various Ions

A solution of palladium containing the ions whose effect was to be studied was treated with dilute acid or ammonia to adjust its p_H below 2.1, and from this solution, diluted to 100 ml, palladium was precipitated,

washed and weighed in the same way as stated above. The interfering effect of copper was eliminated by the precipitation of palladium from a boiling hot solution containing EDTA. The results are given in Table 2.

Table 2

Pd taken mg	Ions	added mg	Weight of complex mg	Pd found mg
6.55	Hg^{2+}	30	26.6	6.43
6.55	Pb^{2+}	100	26.6	6.43
6.55	Cu^{2+}	150	26.8	6.48
6.55	Bi^{3+}	100	26.8	6.48
	Cd^{2+}	100		
13.10	Sb^{3+}	100	53.8	13.02
6.55	Sn^{4+}	100	26.8	6.48
6.55	Fe^{3+}	150	26.6	6.43
	Al^{3+}	100		
	Cr^{3+}	100		
13.10	Zn^{2+}	100	53.6	12.98
	Mn^{2+}	100		
6.55	Zn^{2+}	100	26.8	6.48
	Mn^{2+}	100		
6.55	Co^{2+}	120	27.0	6.53
	Ni^{2+}	120		
13.10	Co^{2+}	150	53.8	13.02
	Ni^{2+}	150		
6.55	Ca^{2+}	100	26.6	6.43
	Ba^{2+}	100		
	Sr^{2+}	100		
	Mg^{2+}	100		
13.10	PO_4^{3-}	100	53.6	12.98
	AsO_4^{3-}	100		
6.55	MoO_4^{2-}	100	26.8	6.48
	WO_4^{2-}	100		
	VO_3^{1-}	100		
13.10	Be^{2+}	150	54.0	13.06
6.55	Ti^{4+}	50	26.6	6.43
6.55	Ce^{4+}	100	26.8	6.48
	Th^{4+}	100		
6.55	Zr^{4+}	50	27.0	6.53
6.55	Zr^{4+}	100	26.8	6.48
6.55	Os^{4+}	30	26.8	6.48
	Pt^{4+}	30		
6.55	Rh^{3+}	15	27.2	6.58
	Ru^{4+}	15		
	Ir^{4+}	15		
13.10	Ag^{1+}	150	53.8	13.02

Volumetric Determination

The palladium complex after precipitation was filtered, washed and transferred into a conical flask with hot water and there it was dissolved in a measured excess of standard potassium cyanide solution. To this were added 10 ml of 1:1 ammonia

(sp. gr. 0.888), water to dilute it to about 100 ml and 2 ml of 10% aqueous potassium iodide solution as indicator. The excess of potassium cyanide in the solution was then back titrated with standard silver nitrate solution till the appearance of turbidity due to silver iodide.

Table 3

1 Pd = 4 KCN. 1 ml of M KCN soln. ≅ 26.675 mg Pd. 7.95 ml of 0.025 M $AgNO_3$ soln. = 10 ml of 0.03975 M KCN soln. 1 ml of 0.03975 M KCN soln. ≅ 1.06 mg of Pd

Pd taken mg	0.03975 M KCN soln. added ml	$AgNO_3$ soln. consumed ml	0.03975 M KCN soln. consumed by Pd ml	Pd found mg
1.29	5	3.00	1.25	1.32
6.45	10	3.15	6.05	6.42
12.90	15	2.35	12.05	12.78
19.35	25	5.50	18.10	19.19
25.80	30	4.75	24.00	25.46
32.25	50	16.25	29.55	31.13

The results are given in Table 3. In this way 1 to 25 mg of palladium were estimated.

Summary

Like β-amino-picolinic acid, quinolinic acid behaves as a highly selective reagent for palladium with which it forms a complex of composition $Pd(C_7H_4O_4N)_2$. The complex being very stable is precipitated from solutions with an acidity of 0.25 N to a maximum p_H of 2.1 and thus is separated from all the common ions and other platinum metals except copper which, however, can be kept in solution in presence of EDTA. The palladium complex is either weighed after drying or dissolved in a standard potassium cyanide solution which is later back titrated with silver nitrate solution.

References

[1] Majumdar, A. K., and S. P. Bag: Z. analyt. Chem. **164**, 394 (1958). — [2] Sucharda, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1727 (1925).

Prof. Dr. A. K. Majumdar, Jadavpur University, College of Arts and Science, Calcutta-32 (India)

Aus dem anorg. analytischen Institut der Universität Mainz

Die Verwendung der Verdampfungsanalyse zur Erfassung geringster Stoffmengen

II. Der Nachweis und die Bestimmung kleinster Thalliumgehalte*

Von
WILH. GEILMANN und KARL-HEINZ NEEB

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 5. September 1958)

Der verhältnismäßig hohe Dampfdruck des Thalliums und seiner Verbindungen ermöglicht eine Abtrennung aus festen, glühbeständigen Massen und einen sicheren Nachweis kleinster Mengen, sobald das auf dem Käppchen des Kühlfingers aufgefangene Sublimat spektrographisch geprüft wird. Damit ergibt sich ein äußerst einfaches und sicheres Verfahren zum Nachweis von Nanogrammen Thallium in festen glühbeständigen Proben.

Das Verfahren ist auch auf die Untersuchung von Lösungen übertragbar, wenn das Thallium zunächst durch eine Fällung auf einem nicht flüchtigen Träger abgeschieden und nach dessen Abtrennung aus der Lösung von diesem verdampft wird. Bei geeigneten Arbeitsbedingungen und passender Auswahl des Trägers sind wenige Nanogramme Thallium in 500 ml Lösung und mehr mit Sicherheit zu erfassen.

1. Die Isolierung des Thalliums durch Verdampfung

Sie erfolgt nach dem bereits mitgeteilten allgemeinen Arbeitsverfahren[3] durch Erhitzen im Wasserstoff-, Sauerstoff-, Luft- oder Stickstoffstrom.

Thalliummengen von mehr als 100 ng werden zweckmäßig im Rohr mit Düse und eingesetztem Kühlfinger aus Quarz verarbeitet. Die Bestimmung erfolgt in der durch Auflösen des Beschlages in Säure anfallenden Lösung polarographisch oder auf chemischem Wege.

Thalliummengen im Betrage von Nanogrammen werden auf einem mit der Aluminiumkappe versehenen Kühlfinger aus Metall aufgefangen und spektrographisch erfaßt, wobei die Kappe des Kühlfingers direkt als Elektrode für die Funkenentladung benutzt wird.

Die Düse des Verdampfungsrohres kann bis 15—20 mm lang, aber sollte nicht weiter als 2 mm sein. Der für eine verlustfreie Abscheidung

* Erste Mitteilung: W. GEILMANN, diese Z. **160**, 410 (1958).

erforderliche Abstand zwischen Kappe und Düsenöffnung beträgt 0,5—1 mm, diese Werte sollen weder unter- noch überschritten werden, da sonst eine unvollständige Kondensation möglich ist.

Für die angegebene Düsenweite soll eine Gasmenge von 0,1—0,2 l/1 min das Rohr durchstreichen, merklich höhere Mengen bedingen unvollständige Abscheidung auf dem Käppchen, geringere Mengen verzögern den Übergang des Thalliums. Die Verdampfung des Thalliums wird bei einer Erhitzungstemperatur von 500° C merklich und bei 700—750° C bereits so kräftig, daß bei der angeführten Gasströmung Mengen von Mikrogrammen in angemessener Zeit übergetrieben werden. Nur in einigen, durch die Art der Probe bedingten Ausnahmefällen ist eine höhere Arbeitstemperatur erforderlich, jedoch braucht sie nicht über 950—1000° C hinauszugehen. Eine niedere Verdampfungstemperatur wirkt sich günstig auf die verlustfreie Abscheidung des Thalliums auf dem Käppchen sowie auf die Reinheit des anfallenden Sublimates und, was nicht zu vernachlässigen ist, auf die Haltbarkeit des Quarzrohres aus.

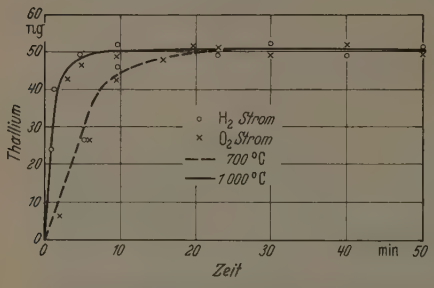


Abb. 1. Verdampfungsgeschwindigkeit vom Thallium in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

Wie aus der Abb. 1 hervorgeht, erfolgt bei einem Gasdurchgang von 200 ml/1 min die Verdampfung verhältnismäßig schnell, ungeachtet, ob Sauerstoff oder Wasserstoff als Überführungsgas verwandt ist.

Bei 1000° C sind die vorgelegten 50 ng bereits innerhalb von 5 min übergegangen, während bei 700° C hierzu etwa 20 min erforderlich sind, um zu erreichen, daß bei der anschließenden Erhitzung auf höhere Temperatur keine nachweisbaren Mengen an Thallium noch verdampft werden können.

Das gleiche Bild ergibt sich, sobald Mengen in der Größenordnung von Nanogrammen zur Verdampfung kommen.

Während die Art des Treibgases für die Schnelligkeit der Verdampfung praktisch bedeutungslos ist, hat sie größten Einfluß auf die Reinheit des abgeschiedenen Sublimates.

Im Sauerstoff- oder Luftstrom werden, abgesehen von Sonderfällen, nur untergeordnete Mengen an Begleitstoffen verdampft, so daß fast nur Thallium im Sublimat erscheint, während bei der Verdampfung im Wasserstoff eine größere Zahl von Elementen reduziert und, besonders bei höherer Temperatur, weitgehend mitverdampft werden kann.

Dies geht zur Genüge aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervor, in der die bei der Verarbeitung natürlich vorkommender Braunsteinproben im Sauerstoff bzw. Wasserstoff verdampften und im Sublimat erkennbaren Elemente aufgeführt sind.

Neben den quantitativ ausgewerteten Thalliumgehalten ist die Menge der Begleitstoffe durch die Intensität ihrer Spektrallinien gekennzeichnet, Hier bedeutet (+) eben erkennbare Linie und mehrere Kreuze die geschätzte Intensität, wobei durch (++++) starke Linien gekennzeichnet werden sollen.

Tabelle 1. *Untersuchung von Braunsteinproben durch Verdampfung im Wasserstoff- und Sauerstoffstrom*

	Thallium in Prozenten	Begleitelemente im Sublimat										
		Zn	Pb	Bi	Cd	Ag	Sn	Sb	As	Ge	In	Ga
A. H_2	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	++++ +	++	+	+	+	(+)	—	—	(+)	(+)	—
O_2	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	+	(+)	—	—	+	—	—	—	—	—	—
B. H_2	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	++++ +	++++	—	++	+	—	(+)	(+)	—	—	(+)
O_2	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	(+)	(+)	—	—	++	—	(+)	—	—	—	—

Für den alleinigen Nachweis des Thalliums ist demnach im allgemeinen die Verdampfung im Sauerstoff- bzw. Luftstrom vorzuziehen, und die im Wasserstoff nur dann zu empfehlen, wenn gleichzeitig auf die Gegenwart anderer verdampfbarer Elemente geprüft werden soll*.

In solchen Fällen, besonders dann, wenn die im H_2-Strom flüchtigen Stoffe in etwas größerer Menge zugegen sind, so daß eine Beeinträchtigung der Empfindlichkeit des spektrographischen Thalliumnachweises zu befürchten ist, empfiehlt es sich, eine doppelte Verdampfung durchzuführen. Zunächst wird im O_2-Strom das Thallium verdampft und nach dem Wechsel des Kühlfingers mit Käppchen, eine Verdampfung im H_2-Strom angeschlossen, durch die die jetzt flüchtigen Elemente abgetrennt und dem Nachweis zugeführt werden können.

Die für die vollständige Kondensation des verdampften Thalliums günstigste Lage der Düse im Ofen und der Abstand des Käppchens auf dem Kühlfinger von der Düsenöffnung müssen für jeden Ofentyp ermittelt werden.

Bei dem hier verwendeten Ofen (Marsofen der Firma Heraeus, Hanau) und einer Arbeitstemperatur von 950—1000° C lag der günstigste Abstand der Düsenöffnung bei 40—45 mm, gerechnet vom äußersten Rande des Heizrohres und der Abstand

* Interessant dürfte die Beobachtung sein, daß Silber sowohl im Wasserstoff als auch im Sauerstoffstrom in nachweisbaren Mengen verdampfbar ist.

von Düsenöffnung bis zu dem mit Wasser gekühltem Käppchen des Kühlfingers betrug 0,5 mm. Diese Werte mußten möglichst genau eingehalten werden, wenn gut vergleichbare Ergebnisse erhalten werden sollten.

2. Der spektroskopische Nachweis und die Mengenschätzung

Der spektroskopische Nachweis erfolgt im Funkenspektrum unter Verwendung des bedampften Käppchens als Elektrode und eines mit „Leitsalz" beschickten Aluminiumhütchens als Gegenelektrode, wie es bereits in der ersten Mitteilung angegeben worden ist, die auch Angaben über die benutzten Geräte und Filme enthält.

Für den Thalliumnachweis wurde gearbeitet mit einer Spannung von 12 kV, einer Selbstinduktion von 0,8 mH und einer Kapazität von 3500 pF.

Der Abstand der beiden Elektrodenkappen betrug 3 mm, das bedampfte Käppchen war als obere, das mit „Leitsalz" versehene Käppchen als untere Elektrode eingesetzt.

Die Spaltbreite betrug 12 μ, der Funke war über eine Zwischenblende auf dem gesamten Spalt abgebildet.

Als Belichtungszeit für die einzelnen Aufnahmen wurden 30 sec gewählt, da es sich gezeigt hatte, daß bei längerer Belichtung keine weitere wesentliche Verstärkung der Intensität der einzelnen Thalliumlinien auftrat, dafür aber eine stärkere Untergrundschwärzung die Auswertung der Linien erschwerte.

Die Verdampfung zwischen Aluminiumelektroden im kondensierten Funken erfolgt beim Thallium in ganz ähnlicher Weise wie beim Blei, wo dieser bei Verwendung eines radioaktiven Bleiisotopes besonders leicht verfolgt werden kann (vgl. 1. Mitteilung[3]). Beim Thallium sind bereits nach 30 sec Funkenspiel von 50 ng etwa 20% auf der nicht bedampften Gegenelektrode in nicht mehr anregbarer Form festgelegt, während 60% wirklich verdampft und aus dem für die Anregung wichtigen Raum entwichen sind, also bei dem leichter flüchtigen Thallium etwas mehr als beim Blei.

Dies ergab sich aus Versuchen, bei denen die abgefunkten Elektroden der Verdampfung im Quarzrohr unterworfen wurden. Bei der erneuten spektrographischen Untersuchung der Käppchen mit ihren Beschlägen ergaben sich jeweils Thalliumlinien, deren Intensitäten etwa denen entsprachen, die mit Beschlägen von 10 ng erhalten wurden.

Die Menge an Thallium, die im Funkenspiel auf den beiden Elektroden festgelegt und der Anregung entzogen wird, dürfte die wesentliche Ursache für die Schwankung der Linienintensitäten bei Parallelversuchen und damit der Grund für die relativ große Fehlerbreite der quantitativen Schätzung der Thalliummenge sein.

Für den gleichmäßigen Funkenübergang war die Anwendung eines „Leitsalzes" empfehlenswert. Aus zahlreichen Versuchen mit allen möglichen Alkalisalzen zeigte Natriumchlorid die günstigste Wirkung, wenn es in einer Menge von 200 μg zur Anwendung kam und als wäßrige Lösung mit einer Capillarpipette auf das nicht bedampfte Käppchen übertragen und unter einem Ultrarotstrahler zur Trockne eingedampft wurde.

Zur Ermittlung der Empfindlichkeit des Verdampfungsverfahrens bei spektrographischem Nachweis des auf dem Käppchen des Kühlfingers kondensierten Thalliums und zur Gewinnung von Eichkurven zur Mengenbestimmung aus den Intensitäten der einzelnen Thalliumlinien wurde in folgender Weise verfahren:

Das Schiffchen der Verdampfungsapparatur wurde mit 0,2—0,5 g hochgeglühter reiner Tonerde beschickt und auf diese eine geringe Menge Thalliumnitratlösung bekannten Gehaltes gegeben, die sofort aufgesaugt wurde.

Nach völligem Trocknen bei 110° C wurde die Verdampfung bei 950° C im Sauerstoff- oder Wasserstoffstrom durchgeführt. Anschließend wurde das Käppchen des Kühlfingers gegen ein mit 200 μg Natriumchlorid bedecktes Hütchen als Elektrode in das Funkenstativ eingesetzt und das Spektrum auf einem Dokupanfilm aufgenommen bei einer Belichtungszeit von 30 sec.

Diese Versuchsreihen wurden mehrfach wiederholt und die Ergebnisse als Mittelwerte aus mindestens 3 Versuchsreihen abgeleitet, wobei sich folgendes ergab:

Die geringste noch sicher nachweisbare Thalliummenge liegt bei 2 bis 3 ng, wo die Thalliumlinien 3775,7 und 3519,2 noch deutlich hervortreten.

Bei mehr als 5 ng erscheint zusätzlich die Linie 2767,9, während bei etwa 30 ng 3529,1, bei 75 ng 2918,3 und bei 500—600 ng auch die Linien 3229,8 und 2580,1 auftreten.

Diese Nachweisgrenzen werden durch Gegenwart geringer Mengen anderer gleichzeitig verdampfender und auf dem Käppchen niedergeschlagener Elemente kaum beeinflußt, erst wenn sie auf das mehr als das 200—300fache des Thalliums ansteigen, tritt eine merkliche Erhöhung der Nachweisgrenzen ein.

Wird die Verdampfung im Sauerstoffstrom durchgeführt, so ist die Menge der verflüchtigten Begleitstoffe so gering, daß die Störung des Thalliumnachweises unterbleibt.

Die quantitative Auswertung der Spektralaufnahmen erfolgte nach dem von N. H. W. Addink[1] vorgeschlagenen Verfahren durch Vergleich mit einer geeigneten Skala. Dieses Verfahren schien bei den im Abfunkvorgang liegenden Unsicherheiten völlig ausreichend.

Versuche, durch ein gleichzeitig in bekannter Menge mit dem Thallium verdampftes und mit auf dem Käppchen kondensiertes Element Standardlinien im Spektrogramm zu erhalten, auf die die Intensität der Thalliumlinien hätte bezogen werden können, mußten aufgegeben werden, da weder geeignete Elemente zu finden waren, noch die Sicherheit bestand, daß sie bei ihrer weiten Verbreitung nicht auch in der Probe selbst enthalten waren und damit zu völlig fehlerhaften Ergebnissen hätten führen müssen.

Ebenso erwies sich als wenig zuverlässig, einen Standard in Lösung auf das bedampfte Käppchen zu bringen, dort einzudampfen und anschließend die Spektralaufnahmen durchzuführen.

Die sauren Metallsalzlösungen führten zu mehr oder weniger kräftiger Korrosion des Aluminiums und zu einer unkontrollierbaren Änderung der

Verteilung auf dem Käppchen, so daß der Abfunkungsvorgang noch unsicherer verlief als vorher, insbesondere durch die Ausbildung von Korrosionsschichten und die starke Verflüchtigung vom Aluminium.

Das auch im „Rafinal" in geringerer Menge auftretende Magnesium, das im gleichen Blechstück stets in gleicher Verteilung vorliegt, bot die Möglichkeit, durch die Intensität seiner Spektrallinien die des Thalliums zu korrigieren und so Ungleichmäßigkeiten der Entwicklung der Filme und der Anregungsbedingungen der Spektren zu korrigieren. Auf die Magnesiumlinie 3829, 4 Å wurden die Thalliumlinien 3775,7; 3529,4 und 3519,2, auf Mg 2776,7, die Thalliumlinien 2918,3 und 2767,9 bezogen.

Während bei 8 nacheinander mit der gleichen Thalliummenge verdampften und spektrographisch aufgenommenen Proben die entsprechenden Thalliumlinien (ebenso auch die Mg-Linien) Schwankungen in der Schwärzung von 2—3 spd-Einheiten aufwiesen, verringerten sich die Schwankungen nach der Korrektur auf die Mg-Linie auf $\pm$ 0,5 spd-Einheiten, maximal auf $\pm$ 1 spd-Einheit und fielen damit in die Meßgenauigkeit des Verfahrens.

Die für die Mengenbestimmung des Thalliums aus der Intensität der Spektrallinien erforderlichen Meßkurven wurden in der Weise gewonnen, daß die auf die entsprechende Magnesiumlinie korrigierten spd-Stufen gegen die im logarithmischen Maßstabe gezeichneten Thalliummengen in Nanogrammen aufgetragen wurden.

Man erhielt eine Reihe von Linien, die bis zur Stufe 12 nahezu gradlinig verliefen, um dann leicht abzubiegen.

Die Versuche wurden 8fach wiederholt, wobei Proben mit abgemessenen, auf Aluminiumoxyd verteilten Thalliummengen der Verdampfung unterworfen und die Käppchen des Kühlfingers anschließend spektrographiert wurden. Die sich ergebenden Mittelwerte wurden dann eingetragen. Unter Verwendung der für jede Thalliumlinie gefundenen Werte erhielt man eine Schar von Linien, die die Erfassung von Thalliummengen im Bereich von 2—1000 ng zuließen.

Zur Kontrolle der Meßkurven und zur Ermittlung der Fehler des Bestimmungsverfahrens wurden 20 Proben der Verdampfung und Spektralanalyse unterworfen, deren Thalliumgehalt dem Experimentator nicht bekannt war, um eine subjektive Beeinflussung der Auswertung auszuschließen.

Eine Reihe der bei der Ausmessung der Intensitäten der verschiedenen Thalliumlinien bei hinreichender Übung gefundenen Werte ist in Tab. 2 zusammengestellt.

Der aus allen Werten errechnete Mittelfehler der Einzelmessung beträgt rund $\pm$ 25%, der wahrscheinliche Fehler der Einzelmessung liegt bei etwa 20%. Die absoluten Fehler betragen bei geringen Mengen einige Mikrogramm bei größeren 20 und mehr. Diese relativ großen Fehler dürften im wesentlichen Fehler der spektrographischen Bestimmung sein. Trotz ihrer Größe dürften sie für den hier beabsichtigten Zweck Thalliumbestimmungen im Gebiet von weniger als 10^{-4}% durchzuführen, aber noch

Tabelle 2. *Spektralanalytische Thalliumbestimmung nach vorhergehender Verdampfung*

angew. Nanogramm Tl.	gefunden Nanogramm für die Linie						Fehler	
	3775,7	3529,4	3519,2	2918,3	2767,9	Mittelwert	in Nanogramm	in Prozent
5	4	—	5	—	—	4,5	— 0,5	—10
8	6	—	7	—	—	6,5	— 1,5	—20
13	9	—	14	—	9	11	— 3	—23
30	23	—	20	—	25	23	— 7	—23
45	43	—	45	—	54	47	+ 2	+ 4,5
60	65	—	70	—	64	66	+ 6	+10
140	140	110	130	130	140	130	—10	— 8
370		320		310	(600)	315	—55	—17,4
550		510		580	550	547	— 3	— 0,2

so lange tragbar sein, bis chemische oder elektrochemische Bestimmungsmethoden für Nanogrammengen von wesentlich höherer Genauigkeit zur Verfügung stehen. Nach den im Gange befindlichen Versuchen erscheint diese Hoffnung durchaus berechtigt.

Anwendungen des Verfahrens

Von Proben, die bei den für die Thalliumverdampfung gültigen Bedingungen nicht oder nur spurenweise verdampfen, wird eine dem zu erwartenden Thalliumgehalt angemessene Menge, die von weniger als 0.05 g bis zu 5 g und mehr betragen kann, in das Schiffchen des Verdampfungsrohres eingebracht und die Verdampfung im Sauerstoff- oder Wasserstoffstrom bei 950—1000° C durchgeführt, wobei eine Erhitzungszeit von 30—50 min, je nach Menge und Art des Probematerials erforderlich sein dürfte.

Enthalten die zu untersuchenden Proben merkliche Mengen an anderen leicht flüchtigen Metallen, was sehr häufig sein wird, so ist die Verdampfung im Sauerstoff vorzuziehen, da dann die Begleitstoffe als Oxyde nicht oder nur in so geringer Menge verdampfen, daß sie den Thalliumnachweis kaum störend beeinflussen.

In allen anderen Fällen, besonders aber bei der Untersuchung von Silicaten, kommt die Verdampfung im Wasserstoff in erster Linie in Betracht. Sie verläuft meistens etwas schneller und führt bei gleicher Verdampfungszeit häufig zu gering erhöhten Werten, wie die Ergebnisse der Tab. 3 (S. 258) ausweisen.

Soweit nach anderen Verfahren gewonnene Kontrollbestimmungen vorliegen, decken sie sich weitgehend mit den in wesentlich kürzerer Zeit durch unmittelbare Verdampfung erhaltenen Werten. Wenn auch die im Wasserstoff- und Sauerstoffstrom beim gleichen Material innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung gefundenen Werte zusammenfallen, so ist bei den im Wasserstoff erhaltenen zweifellos die Tendenz zu höheren Ergebnissen vorhanden.

Überraschend ist der Beweis der Möglichkeit der Thalliumabtrennung aus dem großtechnisch hergestellten Lithiumglas, bei dem das Lithium durch Einschmelzen von Lepidolith eingeführt ist. Trotz einer wesentlich höheren Einschmelztemperatur (1250—1300° C) und einer mehr als 24stündigen Schmelzdauer ist aus der großen Menge der zähflüssigen Schmelze nur ein geringer Anteil des Thalliums verdampft.

Tabelle 3. *Thalliumbestimmungen in verschiedenen Proben*

Probematerial	Einwaage mg	Gefundener Gehalt bei Verdampfung im H_2-Strom %	Gefundener Gehalt bei Verdampfung im O_2-Strom %	Kontrollbestimmung
Pyrolusit	50—100	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$	$5{,}8 \cdot 10^{-4}$	
Kaukasischer Braunstein	300—500	$8{,}2 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$	
Zinkoxyd, technisch	100	—	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$
Fe_2O_3 mit Tl-Zusatz	100	$7{,}9 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$
Kalkstein	100—200	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$
Schiefer	500	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	—	
Grauwacke	500	$6{,}7 \cdot 10^{-5}$	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	
Lepidolith	2—3	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$8{,}0 \cdot 10^{-3}$	
Lepidolith	2—5	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	
Petalit	100	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Petalit	200	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
Lithiumglas	25	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	—	$8{,}1 \cdot 10^{-4}$
Flugstaub, silicatisch	10	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	—	

Aus der kleinen Analysenprobe konnte eine völlige Abgabe des Thalliums dadurch erreicht werden, daß das fein gepulverte Glas mit der 10—15fachen Menge reiner Tonerde innig verrieben zum Einsatz kam. Nach dem Erhitzen auf 950° C hatten sich kleinste Glaskügelchen gebildet, die, durch die Einbettung am Zusammenfließen gehindert, ihr Thallium an den darüber strömenden Wasserstoff abgaben.

Thalliumbestimmung in Metallen

Aus nicht flüchtigen, schwer schmelzenden Metallen kann das Thallium durch Verdampfung im Wasserstoff abgetrennt werden, vor allem, wenn feine Feilspäne zum Einsatz kommen.

Aus nicht flüchtigen, leicht schmelzenden Metallen wie Aluminium ist eine schnelle Verdampfung nur möglich, wenn ein Zusammenfließen der sich aus den feinen Metallspänen bildenden Tröpfchen durch Einbetten in eine reichliche Menge an Aluminiumoxydpulver verhindert wird.

Nicht anwendbar ist die Verdampfung im Wasserstoff bei der Untersuchung flüchtiger Metalle wie Zink, Blei, Antimon, Zinn, Indium und anderer sowie ihrer Legierungen mit flüchtigen Metallen.

Hier führt nur die Verdampfung im Sauerstoffstrom zum Ziele, wo die Oxyde der genannten Elemente nicht in störender Menge flüchtig werden.

Die Überführung in die Oxyde gelingt durch Erhitzen im Sauerstoffstrom im Verdampfungsrohr. Dabei kann aber eine so lebhafte Verbrennung einsetzen, daß eine starke Verstäubung des Probegutes erfolgt,

wenn die Oxydation nicht verzögert wird. Man erreicht diese Verzögerung, wenn man das feine, gefeilte Metall mit reichlich Aluminiumoxyd mischt, dieses Gemisch in das Verdampfungsrohr einführt und sehr langsam auf 950—1000° C anheizt. Die kleinen Metallspäne bzw. Tröpfchen brennen jetzt nach einander langsam ohne merkliche Verstäubung ab.

Die Verdampfung des Thalliums ist durch 30 min langes Erhitzen zu erreichen.

Bei stärker arsenhaltigen Proben tritt bei der Oxydation und Verdampfung im Sauerstoff auf der Kühlelektrode ein kräftiger Beschlag von Arsentrioxyd auf, durch den der spektrographische Nachweis der kondensierten Metalle gestört wird. Das Auftreten von As_2O_3 wird verhindert, wenn solche Proben in eine reichliche Menge eines Gemisches gleicher Teile von Mangandioxyd und Calciumcarbonat eingebettet und mit ihm bedeckt der Verdampfung im Sauerstoffstrom unterworfen werden.

Das entstehende As_2O_3 wird jetzt als Calciumarsenat festgelegt. So kann in einem natürlichen, stark arsenhaltigen Wismut der Gehalt an Thallium ohne Störungen bestimmt werden.

Weniger gute Erfolge ergaben sich, sobald das Metall im Schiffchen in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft und das trockne Nitrat dann direkt im Rohr thermisch zerlegt wurde. Hierbei erfolgte leicht eine Zerstäubung der Probe und gleichzeitig setzte eine sehr starke Korrosion der Kühlelektrode und ihres Käppchens ein*.

Tabelle 4. *Thalliumbestimmungen in flüchtigen Metallen*

Probe	Einwaage mg	Thalliumgehalt durch Verdampfung bestimmt %	Thalliumgehalt nach anderen Verfahren %	Arbeitstechnik
Hüttenzink . . .	468	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	Oxydation in Al_2O_3
Rohzink	5	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$	Oxydation in Al_2O_3
Zinkstaub . . .	195	$4{,}9 \cdot 10^{-4}$	—	Oxydation in Al_2O_3
Hüttenblei . . .	9	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	Oxydation mit HNO_3 Zusatz von Al_2O_3
Saigerblei . . .	41	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	—	Oxydation in Al_2O_3
Hartblei	220	$8{,}6 \cdot 10^{-5}$	—	Oxydation in Al_2O_3
Techn.-Wismut .	105	$9{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	Oxydation in Al_2O_3
Ged. Wismut . .	1660	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	—
Ged. Wismut, As-haltig . . .	290	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	Oxydation in $MnO_2 + CaO$

Die Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Verfahrens erweisen die Zahlen der Tab. 4, in der die Ergebnisse der Thalliumbestimmung in einigen leicht flüchtigen Metallen aufgeführt sind.

* Eine Zersetzung der Nitrate außerhalb des Verdampfungsrohres ist nicht angängig, da hierbei bereits eine Verflüchtigung des Thalliums einsetzt.

Bereits mit kleinen Einwaagen ist die Bestimmung möglich, wobei die nach dem Verdampfungsverfahren erhaltenen Werte recht gut mit den nach anderen Arbeitsverfahren gefundenen Zahlen übereinstimmen.

Bei den Wismutproben wurde das Thallium durch Ätherextraktion aus der bromwasserstoffsauren Lösung einer größeren Probe (bis zu 50 g) abgetrennt und anschließend polarographisch erfaßt.

Untersuchung sulfidischer Erze

Sulfidische Erze werden im Sauerstoffstrom verarbeitet. Eine Verdünnung durch Beimischen von reichlich Aluminiumoxyd ist zu empfehlen, um schnelles Abrösten und Versprühen zu verhüten. Bei arsenführenden Erzen ist das Mischen und Bedecken mit dem bereits erwähnten Gemisch von Braunstein und Calciumcarbonat erforderlich.

Die Prüfungen von Zinkblenden, Bleiglanzen, Kupferkiesen und anderen sulfidischen Erzen, darunter auch Kupferschiefern, führen bei Verwendung von 0,1—0,2 g Einwaagen zu Ergebnissen, die bei Parallelbestimmungen innerhalb der Fehlergrenze des Bestimmungsverfahrens übereinstimmen und den aus der Literatur bekannten Werten entsprechen.

Nicht anwendbar ist die Abtrennung des Thalliums durch unmittelbare Verdampfung aus leicht schmelzenden und flüchtigen oder thermisch unterhalb von 1000° C zerlegbaren Salzen, mit Ausnahme der Carbonate der Erdalkalimetalle und Schwermetalle. Auch Phosphate, aber nicht Alkaliphosphate sind der unmittelbaren Verdampfung zugänglich.

Ebensowenig können Lösungen oder deren Eindampfungsrückstände ohne weiteres verarbeitet werden. Hier ist eine Abtrennung des Thalliums erforderlich, die durch eine Konzentrationsfällung oder durch Ätherextraktion erfolgen kann.

Die Abtrennung kleinster Thalliummengen aus Lösungen durch Konzentrationsfällung

Nach den bei der Untersuchung von Braunsteinproben gemachten Beobachtungen und den Erfahrungen der Radiochemie schien sich in der Fällung des Thalliums als Thallium(III)-hydroxyd und in der Verwendung von Mangandioxydhydrat bzw. Eisenhydroxyd als „Träger" ein auch für Nanogrammengen Erfolg versprechendes Fällungsverfahren zu bieten (siehe auch [2]), das zudem den Vorteil aufweist, daß der abgetrennte Niederschlag ohne weiteres der Verdampfung unterworfen werden kann, sobald er über ein Asbestpolster abgesaugt und getrocknet ist.

Zur Durchführung der Fällung wird die thalliumhaltige Lösung mit einer etwa 10 mg Mangan entsprechenden Menge einer wäßrigen Mangansulfatlösung versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Kurz vor Siedebeginn wird tropfenweise Bromwasser bis zur kräftigen Gelbfärbung zugegeben und anschließend mit 2%iger Natronlauge tropfenweise gefällt, bis ein p_H-Wert von 9—10 erreicht ist, was durch Tüpfeln auf geeignetem Reagenspapier überprüft wird.

Die Lösung wird zum Zusammenballen des Niederschlages einige Minuten im schwachen Sieden erhalten, wobei eine schwache Permanganatfärbung erscheinen soll.

Anschließend wird durch ein mit einem Asbestpolster beschicktes Filterrohr abgesaugt, der Niederschlag quantitativ in dieses übergeführt und mit heißem Wasser gut ausgewaschen.

Das Asbestpolster wird mitsamt dem Niederschlag aus dem Filterrohr gedrückt und im Verdampfungsschiffchen bei 150° C vorgetrocknet. Nach der Überführung in das Verdampfungsrohr erfolgt die Verdampfung des Thalliums, seine Kondensation auf dem Käppchen des Kühlfingers und der spektrographische Nachweis in der bereits geschilderten Weise.

Voraussetzung für die Vollständigkeit der Thalliumfällung sind ein genügender Gehalt von Brom bzw. Hypobromit in der Fällungslösung und die genügende Alkalität der Lösung. Von untergeordneter Bedeutung ist die zugesetzte Manganmenge. Bereits 2 mg Mangan in 100 ml Lösung genügen zu einer vollständigen Abscheidung des Thalliums, jedoch flocken so geringe Mengen schlecht aus, so daß ein höherer Zusatz vorzuziehen ist. Am geeignetsten sind 10—20 mg Mangan, darüber hinauszugehen ist nicht nur unnötig, sondern auch schädlich, weil die Filtration und die Weiterverarbeitung erschwert werden.

Anstatt mit Brom kann auch eine Oxydation mit Permanganat erfolgen, das bis zur bleibenden Färbung zuzusetzen ist.

Eine Fällung mit Ammoniak anstatt der Natronlauge führt nicht zur quantitativen Thalliumabscheidung.

Soll eine Konzentrationsfällung mit Eisenhydroxyd als Träger durchgeführt werden, ist genau in der Weise wie bei Verwendung von Mangandioxydhydrat zu arbeiten. Die Eisenmenge soll ebenfalls 10—20 mg

Tabelle 5. *Thalliumabscheidung durch Konzentrationsfällung aus reiner, wäßriger Lösung*

Träger	Volumen der Lösung ml	Träger in Milligramm	Thallium in Nanogramm		Abweichung	
			zugesetzt	gefunden	in Nanogramm	in Prozent
Mangandioxydhydrat	50	2	10	10	± 0	± 0
	50	5	10	8	— 2	—20
	50	10	100	100	± 0	± 0
	50	10	10	9	— 1	—10
	50	20	10	7	— 3	—30
	250	10	10	8	— 2	—20
	250	20	100	90	—10	—10
	250	50	100	85	—15	—15
$Fe(OH)_3 \cdot H_2O$	100	10	100	90	—10	—10
	250	10	100	120	+20	+20

betragen, vollständige Fällung erfolgt nur mit Alkalilauge und bei genügendem Überschuß an Oxydationsmittel. Etwas schwieriger verläuft die Filtration des Hydroxydes durch das Asbestpolster, so daß schon aus diesem Grunde Mangandioxydhydrat als Träger vorzuziehen ist, obwohl an und für sich beide Fällungen gleichwertig sind, wie die Zahlen der Tab. 5 erweisen.

Auch aus größeren Lösungsvolumen sind Nanogrammengen von Thallium sicher abzuscheiden, wobei sich Mangan und Eisen als Träger als gleichwertig erweisen und ihre Menge von untergeordneter Bedeutung ist.

Die Abweichung zwischen gefundenen und angewandten Thalliummengen ist nicht besonders hoch, obwohl sie prozentisch betrachtet bis zu 30% steigen kann. Diese besonders bei größeren Mengen erheblichen Abweichungen sind auf die Fehler der spektrographischen Schätzung zurückzuführen und keinesfalls verursacht durch eine unvollständige Abscheidung oder Verdampfung. Wird nämlich bei jedem der 4 letzten Versuche der Tabelle in den Filtraten die Konzentrationsfällung wiederholt, so läßt sich auf den erhaltenen Niederschlägen kein Thallium nachweisen, was jedoch sofort gelingt, wenn dem Filtrat 5 ng Thallium zugesetzt werden. Diese Menge ist aus dem Spektrogramm innerhalb der Fehlergrenzen erfaßbar.

Demnach dürfte die beschriebene Konzentrationsfällung für die Abscheidung einiger Nanogramme Thallium aus wäßriger Lösung selbst bei einer Verdünnung von $1 : 2{,}5 \cdot 10^{10}$ anwendbar sein.

Die Konzentrationsfällung ist selbstverständlich nur auf Lösungen anwendbar, die keine wesentlichen Mengen solcher Bestandteile führen, die mit Brom und Alkali gefällt werden und bei der anschließenden Thalliumverdampfung flüchtig sind.

Nicht störend wirkt die Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalisalzen, denn selbst bei Gegenwart von 5—10 g Alkalichlorid in 100 ml Lösung sind 10 ng Tl innerhalb der für reine wäßrige Lösungen geltenden Fehlergrenze erfaßbar*.

Die Gegenwart etwas größerer Mengen Magnesium stört, da die Ausfällung des Trägers, vor allem aber seine Filtration, erschwert wird.

Geringe Phosphatmengen sind ohne Einfluß auf die Fällung, während größere, vor allem bei gleichzeitiger Gegenwart von Calcium durch die Abscheidung von Calciumphosphat die Filtration erschweren. Die Konzentrationsfällung ist daher auf die Aufschlußlösung organischer Stoffe, wie sie bei toxikologischen Versuchen anfallen, anwendbar, aber nicht auf die von Knochen oder ähnlichem Material, das viel Calcium oder Phosphat enthält.

Nicht durchführbar ist eine Konzentrationsfällung bei Gegenwart größerer Mengen an Ammoniumsalzen. Abgesehen von dem hohen Brom- und Alkaliverbrauch, ist die Fällung so lange unvollständig, wie die Lösung NH_4-Ionen enthält. Ammoniumsalze sind also vor der Durchführung der Konzentrationsfällung zu entfernen, sei es durch Zerstörung durch Abrauchen mit Königswasser oder durch Kochen mit Lauge.

---

* Bei Verwendung des käuflichen analysenreinen Kalium- oder Natriumchlorids treten stets mit der zugesetzten Menge ansteigende Pluswerte auf, die, wie besonders gezeigt werden konnte, auf einen Thalliumgehalt von etwa $3—6 \cdot 10^{-5}$% zurückzuführen sind.

Der Gedanke, eine Abscheidung des Thalliums durch Fällung von Mangandioxydhydrat im sauren Gebiet durchzuführen, die für die Praxis vielfache Vorteile bieten könnte, läßt sich nicht verwirklichen, da Thallium nur in wechselnden Mengen und höchstens bis zu 80% mitgefällt wird. Der Rest kann erst durch erneuten Zusatz von Mangansalz und Fällung mit Brom und Alkali erfaßt werden.

Ebenso erfolgt die Abscheidung von einwertigem Thallium durch eine Eisen(III)-hydroxydfällung mit NaOH oder NH_3 nur recht unvollständig, womit die von Imre[4] bei Fällungsversuchen mit radioaktiven Thalliumisotopen erhaltenen Ergebnisse bestätigt werden.

Aber auch durch Fällung von Mangandioxydhydrat aus thallium(I)-haltigen Lösungen durch Natronlauge oder Ammoniak unter Verwendung von Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel kann keine vollständige Thalliumfällung erzielt werden. Es werden wechselnde Mengen, im günstigsten Fall etwa 80%, mitgefällt. Eine völlige Mitfällung des Thalliums erfolgt nur beim Vorliegen von Thallium(III)-salzen.

Abtrennung des Thalliums durch Extraktion

Die Abtrennung des Thalliums durch Extraktion mit Äther, die nach Versuchen mit radioaktiven Isotopen unter geeigneten Arbeitsbedingungen auch bei geringsten Mengen quantitativ verläuft, ist dann anzuwenden, wenn die Konzentrationsfällung nicht ohne weiteres durchzuführen ist.

Die Empfindlichkeit des eigentlichen spektroskopischen Thalliumnachweises ist verringert, da eine Überführung der nach dem Abdampfen des Äthers oder dem Rückschütteln des Thalliums anfallenden größeren Lösungsmengen auf die Elektroden ohne Verluste nicht durchführbar ist.

Diese Störung läßt sich jedoch völlig ausschalten, wenn die Lösungen nicht unmittelbar auf Thallium geprüft werden, sondern aus ihnen eine Abtrennung durch Konzentrationsfällung erfolgt, der sich die Verdampfung des Thalliums auf die Aluminiumelektroden anschließt.

Die Brauchbarkeit dieses kombinierten Abtrennungsverfahrens zeigen die in Tab. 6 zusammengefaßten Zahlen, die erhalten wurden bei Versuchsreihen, die mit reinen Lösungen durchgeführt sind.

Die auftretenden Abweichungen sind nicht höher als die, die sich auch bei der unmittelbaren Verdampfung des Thalliums ergeben (vgl. Tab. 2, S. 257). Sie sind bereits in der Unsicherheit der spektrographischen Bestimmung begründet. Da sie sich weder in dem einen noch dem anderen Sinne ändern, dürften die durch die Ätherextraktion mit anschließender Konzentrationsfällung und Verdampfung hinzugekommenen Fehler bedeutungslos sein.

Von den bekannt gewordenen Extraktionsverfahren zur Abtrennung des Thalliums, ist die Ausschüttelung der Thallium(III)-halogenide mit Äther aus chlorwasserstoff- oder bromwasserstoffsaurer Lösung in erster Linie geeignet.

Vorzuziehen ist die Extraktion des Bromids, sie verläuft bereits in schwächer saurer Lösung für Thallium quantitativ, während andere

Elemente erst in wesentlich stärker saurer Lösung vom Äther aufgenommen werden, so daß eine weitgehende Trennung möglich ist.

Bereits aus Lösungen, die in bezug auf freien Bromwasserstoff 0,5 n sind, wird Thallium(III)-bromid vollständig aufgenommen; besser und schneller erfolgt die Extraktion jedoch aus 1,0—1,5 n Lösungen. Bei dieser Bromwasserstoffkonzentration wird Eisen nur spurenweise gelöst.

Tabelle 6. *Thalliumbestimmung nach Extraktion mit anschließender Konzentrationsfällung und Verdampfung*

Probe	Thallium in Nanogramm		Abweichung	
	Zugesetzt	gefunden	in Nanogramm	in Prozent
30 ml 1,5 n HBr	10	11	+ 1	+10
	50	53	+ 3	+ 6
50 ml 1,5 n HBr	10	11	+ 1	+10
	100	100	± 0	± 0
100 ml 1,5 n HBr	500	485	−15	− 3
50 ml 1,5 n HBr	10	16	+ 6	+60
+ 1,00 g $MgSO_4$	50	43	− 7	−14
	500	480	−20	− 4
50 ml 1,5 n HBr	10	12	+ 2	+20
+ 1 g $Ca_3(PO_4)_2$	50	55	+ 5	+10
gelöst in HBr	500	480	−20	− 4

Die Verhältnisse für die Extraktion von Thallium(III)-chlorid aus Chlorwasserstofflösung liegen wesentlich ungünstiger, da die Säurekonzentration auf 5—6 n gebracht werden muß, damit eine schnelle Extraktion eintritt. Gleichzeitig werden jetzt aber eine größere Zahl von Elementen so weitgehend extrahiert, daß Störungen der Konzentrationsfällung und der Verdampfung des Thalliums nicht unbedingt ausgeschlossen sind.

Extrahiert werden nur die Thallium(III)-halogenide, die aber durch Zusatz von etwas freiem Brom leicht zu erhalten sind, wobei zu beachten ist, daß die zu extrahierende Lösung auch nach dem Ausschütteln durch den Geruch und ihre gelbliche Färbung erkennbares freies Brom enthalten muß.

Der zu benutzende Äther soll frei von Peroxyden und möglichst frisch destilliert sein. Kurz vor Gebrauch wird er durch Schütteln mit einer wäßrigen Bromwasserstoffsäure von etwas stärkerer Konzentration, als sie die zu extrahierende Lösung aufweisen würde, in bezug auf seinen HBr-Gehalt ins Gleichgewicht mit dem der wäßrigen Phase gebracht, um eine Verarmung der später zu extrahierenden Lösung an freiem Bromwasserstoff zu verhüten.

Die Abtrennung des isolierten Thalliums aus dem Äther kann durch Abdestillieren bei möglichst niederer Temperatur aus einem weithalsigen,

mit 5—10 ml Wasser beschickten Erlenmeyer-Kolben erfolgen, in dessen Hals ein eingeschliffener absteigender Kühler eingesetzt werden kann, dessen Schliff mit einigen Tropfen Wasser gedichtet ist. Die anschließende Konzentrationsfällung erfolgt im gleichen Kolben.

Auch eine Rückextraktion des Thalliums aus der Ätherlösung durch Schütteln mit schwefeldioxydhaltigem Wasser ist möglich, wobei das Thallium(III)-bromid reduziert wird und in die wäßrige Phase übergeht, aus der es durch Konzentrationsfällung abgeschieden werden kann.

Durch Ausschütteln mit zunächst 20 ml, dann zweimal je 10 ml ist eine vollständige Abtrennung aus dem Äther zu erreichen. Bei höheren Thalliumgehalten kann eine Opalescenz bis Trübung der wäßrigen Phase durch Ausscheidung von Thallium(I)-bromid eintreten.

Vorzuziehen ist die Abtrennung des Äthers durch Destillation, da hierbei Thalliumverluste sicher zu vermeiden sind.

Arbeitsvorschrift zur Ätherextraktion

Die 30—50 ml betragende neutrale Lösung wird mit soviel konzentrierter Bromwasserstofflösung versetzt, daß sie in bezug auf HBr 1,0—1,5 n wird. Dann fügt man tropfenweise Bromwasser bis zur Gelbfärbung zu und erwärmt auf 60—80° C, wobei die Gelbfärbung durch Brom bestehen bleiben muß. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die Lösung in einen Scheidetrichter übergeführt, falls erforderlich, wird noch ein Tropfen Bromwasser zugefügt und zunächst mit 20 ml Äther, dann zweimal mit je 10 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit 5 ml 1 n HBr-Lösung gewaschen und dann in den Destillationskolben übergeführt, der mit 5 ml Wasser beschickt ist. Die nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Lösung wird etwas verdünnt, mit Bromwasser versetzt und nach Zugabe von Mangansulfatlösung mit Natronlauge gefällt. Der abgetrennte Niederschlag wird der Verdampfung unterworfen.

Das angegebene Verfahren ist anwendbar auf Salzlösungen aller Art, einschließlich der von Phosphaten und Ammoniumsalzen. Ebensowenig stören größere Mengen an Sulfaten oder Perchloraten, so daß es auf die beim Aufschluß von organischen Stoffen mit Schwefelsäure und Perhydrol oder Schwefelsäure-Salpetersäure bzw. Schwefelsäure-Perchlorsäure, wie sie bei der toxikologischen Analyse erhalten werden, anwendbar ist*.

Die Leistungsfähigkeit des beschriebenen kombinierten Verfahrens zeigt Tab. 7 (S. 266), in der einige bei dem Nachweis geringster Thalliumgehalte in verschiedensten Produkten gefundenen Werte zusammengestellt sind.

Die Übereinstimmung von Sollwerten und gefundenen Werten in den beiden letzten Beispielen kann als recht befriedigend gelten. Interessant ist der Thalliumnachweis im Haar und Fingernagel gesunder Personen. Der an dritter Stelle aufgeführte Fingernagel mit dem um nahezu 2 Zehnerpotenzen höheren Thalliumgehalt stammt von einem Hüttenarbeiter, der anscheinend Gelegenheit zur Thalliumaufnahme hatte.

* Über die Anwendung des Untersuchungsverfahrens auf Aufgaben der toxikologischen Analyse wird ausführlich an anderer Stelle berichtet werden.

Tabelle 7. *Thalliumbestimmungen in einigen Produkten*

Angewandte Methode	Probematerial	Menge in Gramm	Tl gefunden in Prozent
Konz. Fällung . . .	KCl je nach analyt. versch. Herkunft	5—10	$4{,}5—7{,}0 \cdot 10^{-5}$
	KCl techn.	5,0	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$
Konz. Fällung . . .	Sylvinit	1,00	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$
Extraktion u. Konz. Fällung	Sylvinit	1,00	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$
Konz. Fällung . . .	Löselauge	25,0	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
Extrakt u. Konz. Fällung	Löselauge	20,0	$8{,}1 \cdot 10^{-8}$
Extrakt u. Konz. Fällung	Zigaretten	1,0	$1{,}1 \cdot 10^{-5}—7{,}5 \cdot 10^{-6}$
Extrakt u. Konz. Fällung	Zigarren	1,0—1,5	$3{,}0 \cdot 10^{-6}—1 \cdot 10^{-5}$
Konz. Fällung . . .	Haare	0,5—1	$1{,}0—9 \cdot 10^{-6}$
Extrakt u. Konz. Fällung	Haare	0,8	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$
Konz. Fällung . . .	Fingernägel	0,15—0,20	$4{,}4 \cdot 10^{-6}$
Extrakt u. Konz. Fällung	Fingernägel	0,15—0,20	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$
Konz. Fällung . . .	Fingernägel	0,20	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$
Konz. Fällung . . .	Brot mit Tl-Zusatz	0,50	$8 \cdot 10^{-7}$ statt $1 \cdot 10^{-6}$
Extrakt u. Konz. Fällung	Wurst mit Tl-Zusatz	1,0	$3{,}1 \cdot 10^{-6}$ statt $2 \cdot 10^{-6}$

Anhang

Verhalten kleinster Thalliummengen (ng) bei einzelnen analytischen Arbeiten.

1. Haltbarkeit verschiedener Thalliumlösungen.

Neutrale sowie schwach saure Thallium(I)-salzlösungen bis zu Gehalten von 1 μg/1 ml sind durchaus haltbar, einerlei ob sie in Resistenzglas- oder Kunststoffgefäßen aufbewahrt sind. Lösungen bis zu einigen ng/1 ml sollten dagegen nur kurz vor Gebrauch durch Verdünnung bereitet und innerhalb weniger Tage verbraucht werden.

2. Verluste beim Eindampfen.

Beim Eindampfen von Flüssigkeitsmengen von 200 ml auf 20 ml oder zur Trockne haben wir weder in Glas noch Porzellan-, Quarz- oder Platinschalen Verluste beobachtet, wenn das Eindampfen auf dem Wasserbade oder in einem 150 bis 200° C heißen Aluminiumheizblock oder Sandbade erfolgte.

Auch mehrfaches Abrauchen mit Salz-, Schwefel-, Perchlor- oder Salpetersäure ergibt keine Verluste, wenn besonders bei Erhitzung des trocknen Rückstandes eine Heiztemperatur von 200° C nicht wesentlich überschritten wird.

3. Verluste beim Abrauchen von Ammoniumsalzen.

Die Abtrennung von Ammoniumsalzen, vor allem von Ammoniumchlorid durch einfaches Erhitzen, ist nicht statthaft. Selbst bei sehr vorsichtigem Erhitzen und bei möglichst niederer Temperatur werden bei Gegenwart etwas größerer Ammoniumchloridmengen 50—90% des vorhandenen Thalliums verflüchtigt.

Dagegen ist die Zerstörung der Ammoniumsalze durch mehrfaches Abrauchen mit Königswasser oder bei vorliegenden Nitraten mit Salzsäure bzw. bei Chloriden mit Salpetersäure ohne Verluste möglich. Zugesetzte, zwischen 10 und 100 ng schwankende Thalliummengen werden innerhalb der Fehlergrenzen der hier gegebenen Bestimmungsmethode wiedergefunden, wenn ein zu starkes Erhitzen vermieden wird, bei dem die kräftige Gasentwicklung zum Versprühen der Lösung führt.

4. Aufschlüsse von Silicaten.

Sämtliche Schmelzaufschlüsse, einerlei ob sie mit Borax, Soda, Pottasche oder Ätznatron vorgenommen werden, führen zu weitgehenden, von Aufschlußtemperatur und Zeit abhängigen Verlusten, die bei Milligramm-Mengen an Thallium 70—95% betragen können.

Diese Befunde decken sich völlig mit den von KUZNECOV u. MJASOJEDOVA[5] mit ^{204}Tl indizierten Thalliummengen im Mikrogramm- bis Milligramm-Bereich durchgeführten Versuche.

Beim Silicataufschluß mit Flußsäure und Schwefel- bzw. Perchlorsäure treten keine Verluste an Thallium auf, wenn ein Versprühen der Lösung beim Aufschluß vermieden wird, eine Beobachtung, die die beiden russischen Forscher bestätigten.

Bei dem Aufschluß säurezersetzlicher Silicate durch Behandlung mit Säure und der Abscheidung der Kieselsäure durch mehrfaches Abrauchen mit Säure, tritt kein Verlust an Thallium auf, es verbleibt restlos in der sauren Lösung und wird auch nicht durch die ausgeschiedene Kieselsäure adsorptiv gebunden.

5. Die Zerstörung organischer Massen.

Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure oder mit konz. H_2SO_4 und Perhydrol oder H_2SO_4 und $HClO_4$ in langstieligem Kjeldahl-Kolben ist unter den üblichen Arbeitsbedingungen der völlige Aufschluß zu erreichen, ohne daß Thallium auch in Nanogramm-Mengen verloren geht.

Die trockne Veraschung, einerlei ob mit oder ohne Zuschlägen führt auch bei tieferer Temperatur zu weitgehendem, wenn nicht völligem Verlust von Nanogramm- bis Mikrogramm-Mengen an Thallium.

6. Einschleppung von Thallium in die Analyse.

Die Gefahr des Einschleppens von Thallium ist bei sorgfältiger Arbeit in nicht verseuchten Arbeitsräumen wesentlich geringer als bei anderen häufigen Elementen wie Blei, Zink u. a. Trotzdem ist durch Blindversuche die Abwesenheit von Thallium zu ermitteln, Säuren sind ggf. durch Vakuumdestillation zu reinigen.

Zusammenfassung

Die Verdampfungsanalyse mit spektrographischer Ermittlung des Thalliums wird zur Untersuchung fester Proben empfohlen. Einzelheiten der Durchführung des Verfahrens und Belege für die Leistungsfähigkeit werden aufgeführt.

Für die Untersuchung von Lösungen wird die Konzentrationsfällung des Thalliums mit anschließender Verdampfung vorgeschlagen.

Für Fälle, in denen letztere nicht unmittelbar anwendbar ist, wird das Thallium zunächst mit Äther extrahiert und die Konzentrationsfällung im Ätherextrakt vorgenommen, worauf die Verdampfung mit spektrographischem Nachweis sich anschließt.

Durch die Verdampfung und den spektrographischen Nachweis sind Thalliummengen von 2—100 ng mit einem Fehler von maximal 30%

erfaßbar und somit Gehalte bis zu 10^{-8} % Thallium in der Probe ohne irgendwelchen Reagentienverbrauch bestimmbar.

Die Bestimmung des Thalliums in Lösungen ist innerhalb der gleichen Fehlerspanne möglich.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Geräte und durch Mittel seitens des Verbandes der chemischen Industrie ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Literatur

[1] Addink, N. H. W.: Spectrochim. Acta **4**, 36 (1950). — [2] Feigl, F., V. Gentil u. D. Goldstein: Anal. chim. Acta **9**, 393 (1953); vgl. diese Z. **145**, 45 (1955). — [3] Geilmann, W., diese Z. **160**, 410 (1958). — [4] Imre, L.: Z. phys. Chem. A. **146**, 41 (1930). — [5] Kuznecov, V. I., u. G. W. Mjasojedova: Ž. prikl. Chim. (russ.) **29**, 1875 (1956); vgl. diese Z. **158**, 316 (1957).

Prof. Dr. W. Geilmann, Mainz, Saarstraße 21

Ein Verfahren zur photometrischen Bestimmung von Thallium

Von

H. Zimmer

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 27. August 1958)

Zur Bestimmung kleiner Thalliummengen werden vorwiegend colorimetrische Verfahren herangezogen. Nach Stich[5] kann Tl^+ durch die braune Färbung seines kolloidal gelösten Sulfides bestimmt werden. Das Verfahren wird schon durch geringe Mengen an Blei und Kupfer gestört. Auch nach sorgfältiger Abtrennung von Schwermetallspuren sind die erhaltenen Ergebnisse nur mäßig genau. Da von Tl^+ sonst kaum charakteristische Farbreaktionen bekannt sind, wird es zur Bestimmung vielfach in die dreiwertige Form übergeführt. Onishi[3] bestimmt Tl^{3+} mit Rhodamin B, während von Pohl[4] Na-diäthyldithiocarbaminat als Reagens benutzt wird. Das letzte Verfahren ist zur Thalliumbestimmung in Blei, Zink und Cadmium ausgearbeitet worden.

Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß die Fällung von Thallium(I) als schwerlösliches Chromat, Tl_2CrO_4, zu einer indirekten Thalliumbestimmung von hoher Genauigkeit entwickelt werden kann, indem man das gefällte Chromat mit Diphenylcarbazid zur Reaktion bringt. Die Messung der Extinktion der in saurer Lösung entstehenden rotvioletten Färbung kann im Spektralphotometer bei 545 mμ oder im lichtelektrischen Universalcolorimeter unter Verwendung des Spektralfilters VG 9 erfolgen.

Die Fällung von Thallium als Chromat und der Einfluß von Fremdionen ist von MOSER u. REIF[2] sowie von MOSER u. BRUKL[1] in Hinsicht auf ein mikrogravimetrisches Verfahren sehr sorgfältig untersucht worden. Danach ist die Fällung von Thallium als Chromat neben verschiedenen Fremdionen möglich. Nach dem vorgeschlagenen Verfahren lassen sich 0,7—1,2 mg Tl^+ in Gegenwart von je 500 mg Li, K, Na, Cs oder Rb sowie je 15 mg Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} oder Co^{2+} bestimmen. Bis zu 20 mg AsO_4^{3-} oder $Sb_2O_7^{4-}$ stören nicht. Nach Zugabe von Sulfosalicylsäure sind je 2,0 mg Cr^{3+}, Al^{3+} oder Be^{2+} ohne Einfluß. Diese Grenzkonzentrationen stellen nur Minimalwerte dar. Sie sollten aber nicht wesentlich überschritten werden, da größere Fremdsalzmengen die Löslichkeit von Tl_2CrO_4 erhöhen. Störend wirken Metalle, die ebenfalls schwerlösliche Chromate bilden. Diese Metalle lassen sich nicht mit ÄDTA oder Nitriloessigsäure maskieren, da Tl^+ ebenfalls komplex gebunden wird. Liegt Thallium neben einer größeren Menge störender Fremdionen vor, so hat es sich als zweckmäßig erwiesen, Thallium von allen Fremdionen abzutrennen. Es sei dazu auf die Vorschriften von ONISHI[3] zur Abtrennung als Dithizonat, sowie auf die Abtrennung als Bromidkomplex nach WADA u. ISHII[6] verwiesen. Nach diesen Verfahren läßt sich die Abtrennung des Thalliums schnell und vollständig durchführen.

Versuchsteil

Reagenslösung. 1 g Diphenylcarbazid p. a., wird in Aceton gelöst und unter Zusatz von 2 ml 1 n Salzsäure mit Aceton auf 100 ml aufgefüllt. Das Reagens ist, in einer braunen Flasche aufbewahrt, etwa 4—6 Wochen haltbar.

Bestimmung des Thalliums. 5 ml der zu prüfenden, neutralen Lösung mit etwa 0,7—1,2 mg Thallium(I) werden mit 1 ml 20%iger Ammoniaklösung und bei Anwesenheit von Cr^{3+}, Al^{3+} oder Be^{2+} zuvor mit 1 ml 15%iger Natriumsulfosalicylatlösung versetzt. Man erwärmt die Lösung auf 70° bis 80° C, versetzt mit 1 ml 20%iger Kaliumchromatlösung, fügt nach dem Abkühlen 4 ml 60%igen Äthylalkohol zu und hält dann etwa 30 min bei 0°C. Unter Zusatz von 50 mg Quarz- oder Glaspulver zur besseren Niederreißung des Niederschlages wird die Lösung mit etwa 3000 U/min 5 min zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird so vollständig wie möglich entfernt, der Niederschlag mit 10 ml 80%igem Äthylalkohol aufgerührt und abermals zentrifugiert. Nach zweimaliger Wiederholung des Waschprozesses wird das Thalliumchromat weitestgehend von der Waschlösung befreit und in 5 ml 6 n Salzsäure gelöst. Die Lösung wird im Meßkolben mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. 2 ml davon werden mit 1 ml Reagenslösung versetzt, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und nach 5 min im geeigneten Photometer colorimetriert. (Wir verwendeten das licht-

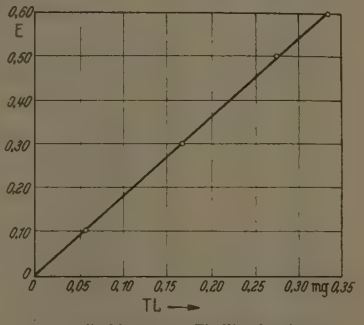


Abb. 1. Eichkurve zur Thalliumbestimmung

elektrische Universalcolorimeter nach Dr. B. Lange mit dem Spektralfilter VG 9 und 34 mm-Küvetten.) Das Lambert-Beersche Gesetz ist in dem untersuchten Bereich voll erfüllt (Abb. 1). Zur Aufstellung der Eichkurve werden reine Tl^+-Salzlösungen benutzt, die in der beschriebenen Arbeitsweise untersucht werden.

Zur Prüfung des Verfahrens wurde aus Thallium(I)-acetat „Merck" eine Stammlösung hergestellt, deren Gehalt gravimetrisch überprüft wurde. Die Lösung wurde auf 0,05 mg Tl^+/ml verdünnt. In Tab. 1 sind die Ergebnisse einiger Bestimmungen zusammengestellt.

Tabelle 1

Nr.	mg Tl^+			Nr.	mg Tl^+		
	gegeben	gefunden	Fehler mg		gegeben	gefunden	Fehler mg
1	0,700	0,690	− 0,010	13	1,000	1,008	+ 0,008
2	0,725	0,730	+ 0,005	14	1,025	1,015	− 0,010
3	0,750	0,758	+ 0,008	15	1,050	1,042	− 0,008
4	0,775	0,765	− 0,010	16	1,075	1,080	+ 0,005
5	0,800	0,792	− 0,008	17	1,100	1,110	+ 0,010
6	0,825	0,835	+ 0,010	18	1,125	1,125	± 0
7	0,850	0,845	− 0,005	19	1,150	1,140	− 0,010
8	0,875	0,868	− 0,007	20	1,175	1,170	− 0,005
9	0,900	0,908	+ 0,008	21	1,200	1,208	+ 0,008
10	0,925	0,935	+ 0,010	22	1,225	1,230	+ 0,005
11	0,950	0,950	± 0	23	1,250	1,240	− 0,010
12	0,975	0,965	− 0,010	24	1,275	1,280	+ 0,005

Tabelle 2

Nr.	Angewandt 0,750 mg Tl^+		
	Fremdion	Gefunden mg Tl^+	Fehler mg
1	500 mg Li^+	0,756	+ 0,006
2	500 mg K^+	0,750	± 0
3	500 mg Na^+	0,760	+ 0,010
4	500 mg Cs^+	0,744	− 0,006
5	10 mg Ca^{2+}	0,755	+ 0,005
6	2 mg Ag^+	0,744	− 0,006
7	2 mg Cu^{2+}	0,754	+ 0,004
8	15 mg Zn^{2+}	0,745	− 0,005
9	15 mg Cd^{2+}	0,742	− 0,008
10	15 mg Ni^{2+}	0,755	+ 0,005
11	15 mg Co^{2+}	0,760	+ 0,010
12	20 mg AsO_4^{3-}	0,755	+ 0,005
13	20 mg $Sb_2O_7^{4-}$	0,740	− 0,010
14*	2 mg Al^{3+}	0,750	± 0
15*	2 mg Cr^{3+}	0,745	− 0,005
16*	2 mg Be^{2+}	0,756	+ 0,006

* Nach dem Zusatz von Na-Sulfosalicylat.

Die Bestimmungen zeigen, daß der mittlere Fehler $\pm$ 0,01 mg Tl^+ nicht übersteigt.

Tab. 2 zeigt den Einfluß von Fremdionen auf das Verfahren. Es wurden jeweils 5 ml Thalliumlösung mit 0,750 mg Tl^+ mit der angegebenen Menge an Fremdionen versetzt und nach der gegebenen Vorschrift untersucht.

Tabelle 3

Nr.	Angewandt mg Tl^+	Gefunden mg Tl^+ Neue Methode	Gefunden mg Tl^+ Methode Stich
1	0,700	0,690	0,640
2	0,800	0,808	0,750
3	0,900	0,995	0,930
4	1,100	1,090	1,05
5	1,300	1,290	1,350

Auch hier überschreitet der mittlere Fehler der Einzelbestimmung nicht den Wert von $\pm$ 0,01 mg Tl^+.

Eine Vergleichsmöglichkeit mit der Methode nach Stich bietet die Tab. 3. Die Verfahren von Onishi und von Pohl sind nicht zum Vergleich herangezogen, da sie für geringere Thalliummengen entwickelt worden sind und daher die Genauigkeit nicht sehr groß ist.

Wie die Beleganalysen zeigen, liefert das vorgeschlagene Verfahren genaue und reproduzierbare Werte. Es hat sich bei Untersuchung von thalliumorganischen Verbindungen gut bewährt und gestattet auch eine genaue Bestimmung von Thallium in Tl-haltigen Nagerbekämpfungspräparaten.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Thalliumbestimmung beschrieben, das auf der Fällung von Thallium(I) als schwerlöslichem Chromat, Tl_2CrO_4, beruht. Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Menge Chromat in der Lösung wird nach Zusatz von Diphenylcarbazid photometrisch bestimmt. Das Verfahren liefert auch in Gegenwart von Alkaliionen und kleiner Mengen einiger anderer Metallionen sehr genaue Werte. Es eignet sich zur Untersuchung von thalliumorganischen Verbindungen und zur Bestimmung von Thallium in Tl-haltigen Nagerbekämpfungsmitteln.

Der Firma Dr. B. Lange, Berlin, bin ich für instrumentelle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Moser, C., u. A. Brukl: Mh. Chem. **47**, 709 (1926); vgl. diese Z. **79**, 125 (1930). — [2] Moser, C., u. W. Reif: Mikrochemie, Emich-Festschrift, 215 (1930); vgl. diese Z. **94**, 135 (1933). — [3] Onishi, H.: Bull. chem. Soc. Japan **30**, 567 (1957); vgl. diese Z. **163**, 381 (1958). — [4] Pohl, H.: Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **9**, 530 (1956); vgl. diese Z. **156**, 49 (1957). — [5] Stich, C.: Pharmaz. Ztg. **74**, 27 (1929). — [6] Wada, I., u. R. Ishii: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] **24**, 135 (1935); **34**, 787 (1938); vgl. diese Z. **102**, 444 (1935).

H. Zimmer, Berlin SW 61, Mehringdamm 53

Aus dem Institut für Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität in Ljubljana (Jugoslawien)

p-Chlorbenzoylisothiocyanat als Reagens zur Charakterisierung von primären und sekundären Aminen

Von
M. TIŠLER

(Eingegangen am 29. August 1958)

Zur Charakterisierung von Aminen wird in Fachbüchern[4,7,8,14,15] usw. eine Anzahl verschiedener Reagentien empfohlen. Davon bilden eine gebräuchliche Gruppe verschiedene Isocyanate und Isothiocyanate, die mit Aminen unter Bildung von substituierten Harnstoffen bzw. Thioharnstoffen reagieren. Von den Isothiocyanaten wird viel das Phenylisothiocyanat verwendet, obwohl im allgemeinen die Kondensation mit m- und p-Nitroanilinen sowie mit di-ortho-substituierten Anilinen schwer verläuft oder sogar ausfällt[5]. Ferner hat man auch beobachtet, daß mit manchen aliphatischen Aminen Kondensationsprodukte entstehen, die wegen ihrer niedrigen Schmelzpunkte schwer isolierbar und schwer kristallisierbar sind[9]. Deswegen sind verschiedene substituierte Isothiocyanate empfohlen worden, wie α-Naphthyl-[12], β-Naphthyl-[2], 4-Diphenylisothiocyanat[1,2], weniger wird aber auch von folgenden Isothiocyanaten Gebrauch gemacht: o-Tolyl-[5,9], p-Chlorphenyl-[2], p-Bromphenyl-[10], m-Nitrophenyl-[11] und p-Methoxyphenyl-isothiocyanat[3], jedoch ist ihre Verwendung meistens nur auf aromatische Amine beschränkt.

Von Aroylisothiocyanaten wurde bisher nur m-Nitrobenzoylisothiocyanat empfohlen[13], jedoch nur zur Charakterisierung von aromatischen Aminen. Wir zogen daher andere Aroylisothiocyanate, die zur Charakterisierung von Aminen geeignet schienen, in Betracht. Es wurde zuerst Benzoylisothiocyanat geprüft, jedoch hat sich besser p-Chlorbenzoylisothiocyanat, p-Cl-C_6H_4-COSCN, erwiesen, da dieses Reagens gut haltbar ist und auch mit aliphatischen Aminen eine Reihe von kristallisierbaren Derivaten liefert. Außerdem verläuft die Reaktion mit primären und sekundären Animen in fast quantitativer Ausbeute schon in der Kälte, die Bildung unerwünschter Nebenprodukte ist fast ausgeschlossen und die erhaltenen Derivate können schnell und leicht analysenrein durch ein- bis zweimaliges Umkristallisieren erhalten werden.

Experimentelles

Herstellung des Reagenses. Die Bereitung des Reagenses erfolgte gemäß HOGGARTH[6] aus p-Chlorbenzoylchlorid (73 g) und trockenem Bleirhodanid (146 g) im wasserfreien Benzol (275 ml) nach 2stündigem Erhitzen am Rückflußkühler, Filtrieren,

Tabelle

Verwendetes Amin	Fp (°C) der substit. p-Chlorbenzoylthioharnstoffe	Brutto-Formel	Stickstoffgehalt	
			Ber. %	Gef. %
Äthylamin	125	$C_{10}H_{11}ON_2SCl$	11,54	11,49
n-Propylamin	95 a)	$C_{11}H_{13}ON_2SCl$	10,91	11,10
iso-Propylamin	121 a)	$C_{11}H_{13}ON_2SCl$	10,91	10,98
n-Butylamin	78 a)	$C_{12}H_{15}ON_2SCl$	10,35	10,49
n-Amylamin	80 a)	$C_{13}H_{17}ON_2SCl$	9,84	10,01
iso-Amylamin	95 a)	$C_{13}H_{17}ON_2SCl$	9,84	9,88
n-Hexylamin	57 a)	$C_{14}H_{19}ON_2SCl$	9,38	9,62
n-Dodecylamin	71	$C_{20}H_{31}ON_2SCl$	7,32	7,55
n-Pentadecylamin	73	$C_{23}H_{37}ON_2SCl$	6,59	6,68
n-Heptadecylamin	80	$C_{25}H_{41}ON_2SCl$	6,18	6,36
Diäthylamin	153	$C_{12}H_{15}ON_2SCl$	10,35	10,43
Anilin	143	$C_{14}H_{11}ON_2SCl$	9,64	9,74
o-Toluidin	133	$C_{15}H_{13}ON_2SCl$	9,19	9,25
m-Toluidin	153	$C_{15}H_{13}ON_2SCl$	9,19	9,16
p-Toluidin	163	$C_{15}H_{13}ON_2SCl$	9,19	9,22
o-Anisidin	147	$C_{15}H_{13}O_2N_2SCl$	8,73	8,75
m-Anisidin	134	$C_{15}H_{13}O_2N_2SCl$	8,73	8,66
p-Anisidin	146	$C_{15}H_{13}O_2N_2SCl$	8,73	8,75
2,3-Dimethylanilin	153	$C_{16}H_{15}ON_2SCl$	8,79	8,82
2,4-Dimethylanilin	136	$C_{16}H_{15}ON_2SCl$	8,79	8,77
2,5-Dimethylanilin	184	$C_{16}H_{15}ON_2SCl$	8,79	8,76
2,6-Dimethylanilin	166 a)	$C_{16}H_{15}ON_2SCl$	8,79	8,92
3,4-Dimethylanilin	170	$C_{16}H_{15}ON_2SCl$	8,79	9,00
p-Phenetidin	159	$C_{16}H_{15}O_2N_2SCl$	8,37	8,44
o-Chloranilin	174	$C_{14}H_{10}ON_2SCl_2$	8,61	8,76
m-Chloranilin	158	$C_{14}H_{10}ON_2SCl_2$	8,61	8,46
p-Chloranilin	186	$C_{14}H_{10}ON_2SCl_2$	8,61	8,89
o-Nitroanilin	182	$C_{14}H_{10}O_2N_3SCl$	12,51	12,66
m-Nitroanilin	183	$C_{14}H_{10}O_2N_3SCl$	12,51	12,28
p-Nitroanilin	212—3	$C_{14}H_{10}O_2N_3SCl$	12,51	12,46
o-Aminobenzoesäure	275—7	$C_{15}H_{11}O_3N_2SCl$	8,37	8,19
m-Aminobenzoesäure	231—3	$C_{15}H_{11}O_3N_2SCl$	8,37	8,44
p-Aminobenzoesäure	255—6	$C_{15}H_{11}O_3N_2SCl$	8,37	8,46
o-Aminophenol	217	$C_{14}H_{11}O_2N_2SCl$	9,14	9,33
m-Aminophenol	222—3	$C_{14}H_{11}O_2N_2SCl$	9,14	9,33
5-Nitro-2-aminotoluol	189	$C_{15}H_{12}O_3N_3SCl$	12,01	12,08
3-Nitro-4-aminotoluol	177	$C_{15}H_{12}O_3N_3SCl$	12,01	12,10
2-Nitro-4-aminotoluol	208—9	$C_{15}H_{12}O_3N_3SCl$	12,01	11,98
4-Chlor-2-nitroanilin	156	$C_{14}H_9O_3N_3SCl_2$	11,35	11,17
1-Naphthylamin	183	$C_{18}H_{13}ON_2SCl$	8,22	8,19

a) aus wäßrigem Äthylalkohol umkristallisiert.

Tabelle (Fortsetzung)

Verwendetes Amin	Fp (°C) der substit. p-Chlor-benzoylthio-harnstoffe	Brutto-Formel	Stickstoffgehalt	
			Ber. %	Gef. %
2-Naphthylamin	207—8	$C_{18}H_{13}ON_2SCl$	8,22	8,28
o-Phenylendiamin	198 b)	$C_{14}H_{12}ON_3SCl$	13,74	13,61
m-Phenylendiamin	191 b)	$C_{14}H_{12}ON_3SCl$	13,74	13,71
p-Phenylendiamin	229—30 b)	$C_{14}H_{12}ON_3SCl$	13,74	13,87
Benzylamin	119 a)	$C_{15}H_{13}ON_2SCl$	9,19	9,49
Cyclohexylamin	129 a)	$C_{14}H_{17}ON_2SCl$	9,47	9,67
Diphenylamin	157	$C_{20}H_{15}ON_2SCl$	7,64	7,71
Morpholin	148 a)	$C_{12}H_{13}O_2N_2SCl$	9,84	9,74
Piperidin	142 a)	$C_{13}H_{15}ON_2SCl$	9,91	10,08
2-Aminopyridin	153 a)	$C_{13}H_{10}ON_3SCl$	14,40	14,43

b) liegt als Monoderivat vor.

Abdestillieren des Lösungsmittels und Vakuumdestillation des Rückstandes bei 130—3° C/2 mm Hg. Ausbeute: 65 g (78,7%).

Die verwendeten Amine waren käufliche Präparate und wurden ohne weitere Reinigung gebraucht.

Umsetzung von p-Chlorbenzoylisothiocyanat mit primären und sekundären Aminen

Zu einer Lösung von 0,001 Mol des entsprechenden Amins in 10 bis 15 ml Äther setzt man 0,001 Mol (0,2 g) p-Chlorbenzoylisothiocyanat, gelöst in 5 ml Äther, wobei fast in allen Fällen der entstandene substituierte p-Chlorbenzoylthioharnstoff sofort ausfällt. Beim Ausbleiben der Ausscheidung des Derivates kann diese durch kurzes Refluktieren erzielt werden. Bei Aminen, die in Äther weniger löslich sind, wird entweder mehr Äther zur Lösung benutzt, oder Dioxan-Äther als Lösungsmittel verwendet (z. B. bei m-Aminobenzoesäure).

Die Derivate einiger aliphatischer Amine sind in Äther gut löslich und in diesem Falle ist es vorteilhaft, das Lösungsmittel abdampfen zu lassen. Folgende Amine reagieren erst nach einiger Zeit: o-, m- und p-Nitroanilin, o-Aminobenzoesäure, Diphenylamin, 5-Nitro-2-aminotoluol, 3-Nitro-4-aminotoluol und 4-Chlor-2-nitroanilin. Die Reaktion bleibt aus bei 2,4-Dinitroanilin und Tribromanilin, bei Pyrrolidin, Pyrrolidon und n-Dibutylamin haben wir nur ölige Kondensationsprodukte erhalten.

Zum Umkristallisieren der Derivate wird Äthylalkohol verwendet (Ausnahmen sind aus der Tabelle ersichtlich). In der Tabelle sind die Zusammensetzungen und die Schmelzpunkte der substituierten p-Chlorbenzoylthioharnstoffe zusammengestellt. Alle Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Koflerschen Heizmikroskops bestimmt.

Die Schmelzpunkte der p-Chlorbenzoylthioharnstoffe liegen in einem weiten Bereich und auch bei aliphatischen Aminen sind die Schmelzpunkte der Derivate zu ihrer Charakterisierung günstig. Auch bei isomeren Verbindungen liegen hinreichend große Unterschiede in den Schmelzpunkten vor (z. B. n-Propyl- und iso-Propylamin, n-Amyl- und iso-Amylamin, die isomeren Toluidine, Dimethylaniline, Chloraniline, usw.), Ausnahmen sind nur o- und p-Anisidin und o- und m-Nitroanilin.

Der sehr wünschenswerte Vergleich weiterer höherer und isomerer aliphatischen Amine konnte von uns leider nicht durchgeführt werden, da uns die entsprechenden Substanzen nicht zur Verfügung standen.

Literatur

[1] Brewster, R. Q., u. A. M. Horner: Trans. Kansas Acad. Sci. **40**, 101 (1937). — [2] Brown, E. L., u. N. Campbell: J. chem. Soc. [London] **1937**, 1699; vgl. diese Z. **125**, 62 (1943). — [3] Campbell, K. N., B. K. Campbell u. S. J. Patelski: Proc. Indiana Acad. Sci. **53**, 119 (1943). — [4] Cheronis, N. D., u. J. B. Entrikin: Semimicro Qualitative Organic Analysis, Interscience Publ., New York 1957. — [5] Goehring, M. F., u. M. E. Pottebaum: Amer. J. Pharmacy Sci. Support. publ. Health **106**, 344 (1934). — [6] Hoggarth, E.: J. chem. Soc. [London] **1949**, 1160. — [7] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. II.: Analytische Methoden, Stuttgart: Thieme 1953. — [8] Organic Reagents for Organic Analysis, Hopkin & Williams Ldt., 1950. — [9] Otterbacher, T., u. F. C. Whitmore: J. Amer. chem. Soc. **51**, 1909 (1929); vgl. diese Z. **125**, 63 (1943). — [10] Sah, P. P. T., S. H. Chiang u. H. H. Lei: J. Chin. chem. Soc. **2**, 225 (1934). — [11] Sah, P. P. T., u. H. H. Lei: J. Chin. chem. Soc. **2**, 153 (1934); vgl. diese Z. **105**, 306 (1936). — [12] Suter, C. M., u. E. W. Moffett: J. Amer. chem. Soc. **55**, 2497 (1933); vgl. diese Z. **125**, 63 (1943). — [13] Tung, W. L., C. Heng Kao, C. Hsi Kao u. P. P. T. Sah: Sci. Rep. nat. Tsing Hua Univ., Ser. A **3**, 285 (1935). — [14] Veibel, S.: Identification des substances organiques. Paris: Masson & Cie 1957. — [15] Wild, F.: Characterisation of Organic Compounds, Cambridge University Press 1948.

Doz. Dr. Ing. M. Tišler, Institut für Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität, Ljubljana, Murnikova 6 (Jugoslawien)

J. R. Geigy AG, Grenzach/Baden

Ein Verfahren zur Bestimmung des Bedarfes an Nitriermittel organischer Verbindungen für analytische Zwecke

Von

Georg Halfter

(Eingegangen am 24. September 1958)

Zur Kontrolle des Endpunktes bei Nitrierungen wird seit langer Zeit das Nitrometer nach Lunge verwendet. Dieses Gerät gestattet in den meisten Fällen den Endpunkt einer Nitrierung zu bestimmen, verlangt

aber, daß ein Überschuß an Salpetersäure nachweisbar ist. Diese Methodik versagt dann, wenn ausgesagt werden soll, wieviel an Nitriermittel noch notwendig ist, um die Reaktion zu Ende zu bringen. Eine Variante, die es erlaubt, bei leicht nitrierbaren Verbindungen eine Aussage über diese Frage zu machen, kann durch folgende Methodik erreicht werden:

Man mischt die zu prüfende organische Substanz im Nitrometerrohr mit Schwefelsäure, die eine genau definierte Menge an Salpetersäure enthält und läßt stehen. Die Nitrierung geht in diesem Falle im Rohr vor sich. Dann wird wie üblich die Probe auf Anwesenheit an Salpetersäure gemacht und deren Konzentration bestimmt. Die Menge an „Nitriersäure" muß dabei so bemessen sein, daß noch ein Überschuß nach der Reaktion feststellbar ist. Wie aus unseren Versuchen hervorgeht, kann aus der Differenz zwischen dem Blindwert, d. h. der Bestimmung ohne Zusatz der zu prüfenden Substanz und dem Muster mit Substanz auf den Bedarf an Nitriermittel geschlossen werden. Dieses Verfahren ist aber, wie leicht einzusehen ist, nur bei Stoffen anwendbar, bei denen die Nitrogruppe rasch eingeführt wird. Störend wirken hierbei auch größere Mengen Kochsalz. Als wesentlich eleganter hat sich folgender Weg erwiesen:

Die Nitriersäure wird mit Hilfe einer normalen Bürette der entsprechenden Substanz unter Einhaltung der günstigsten Nitrierbedingungen in Anwesenheit von konz. Schwefelsäure zugeführt, das Potential mit Hilfe eines Elektrodenpaares (Platin-Kalomel) abgeleitet und dem Colora-Redoxomaten zugeführt[1]. Dieser dosiert das Nitriermittel entsprechend der Reaktionsgeschwindigkeit und stellt den Zulauf genau am Ende der Nitrierung ab. Durch zahlreiche Versuche im Labor wurde die Arbeitsweise erprobt und mit Hilfe des Nitrometers kontrolliert. Die Methodik hat sich sehr gut bewährt, denn es gelingt nicht nur, den Gesamtbedarf innerhalb kurzer Zeit zu ermitteln, sondern auch bei Substanzen, die teilweise nitriert sind, die noch fehlende Menge rasch und sicher festzustellen. Die Bedienungsweise des Gerätes ist sehr einfach und braucht nicht näher erläutert zu werden. Der beschriebene[1] Potentialverlauf ist bei Nitrierungen der gleiche wie bei Diazotierungen. Im folgenden sei das Meßverfahren noch einmal kurz erläutert.

Wird bei einer langsam verlaufenden Redox-Reaktion das Titriermittel in Portionen zugesetzt und zwar so langsam, daß hierbei das auftretende Potential am Potentiometer verfolgt werden kann, so kann man beobachten, daß der Zeiger des Gerätes nach der Umsetzung wieder in Richtung auf das Anfangspotential zurückgeht. Erfolgt immer dann eine neue Zugabe des Titriermittels, wenn der Rücklauf noch feststellbar ist, so ist der Endpunkt dadurch charakterisiert, daß hier ein Potentialrückgang nicht mehr eintritt. Man muß also nach dem Zusatz des Titriermittels den Spannungsanstieg auskompensieren und den Abfall des

Potentials zur erneuten Zugabe ausnützen. Ist der Abfall nicht mehr feststellbar, dann ist der Endpunkt erreicht.

Müller u. Dachselt[2] haben gefunden, daß die Bestimmung des Endpunktes einer Diazotierung nach der bei der Potentiometrie üblichen Art festgestellt werden kann. Die Verff. maßen das Potential nach der portionsweisen Zugabe von Nitrit nach $^1/_4$ min und nach 5 min. Auf diese Weise kann man einen deutlichen Sprung in der Potentialkurve erkennen. Vergleicht man die Kurven in der erwähnten Arbeit von Müller u. Dachselt, so findet man, daß sich diese ($^1/_4$ und 5 min) genau am Äquivalenzpunkt berühren. An dieser Stelle ist also der Rückgang des Potentials nach $4^3/_4$ min praktisch gleich Null geworden. Der Colora-Redoxomat übernimmt die Funktionen der Auskompensation und des Potentialrückganges zur Steuerung solcher Redox-Reaktionen und führt diese nach obigem Prinzip automatisch zu Ende.

Bei Nitrierungen ist nun im Gegensatz zu Diazotierungen das Anfangspotential wesentlich höher. Das Gerät gestattet aber eine weitgehende Verschiebung des Nullpunktes, so daß sich diese Tatsache nicht störend auswirkt. Es muß lediglich der Zeitschalter bei sehr langsam verlaufenden Nitrierungen auf eine größere Verzögerungszeit umgeschaltet werden. Die Ergebnisse werden an der Bürette abgelesen; die Übertragungen auf den Betrieb sind sehr einfach. Das Gerät kann aber auch direkt im Betrieb für solche Aufgaben eingesetzt werden, da die entsprechenden Vorkehrungen beim Bau des Colora-Redoxomaten getroffen werden und starke Ventile betätigt werden können. Die Anwendung dieses Verfahrens ist besonders dort interessant, wo durch Anwesenheit großer Mengen Schwefelsäure und Salzsäure die Erfassung der organischen Substanz besonders schwierig ist, wie dieses bei Abfallsäuren aus anderer Fabrikation häufig vorkommen kann. In solchen Fällen ist die übliche analytische Bestimmung äußerst umständlich und zeitraubend und nicht mehr mit der nötigen Genauigkeit durchführbar wie es wünschenswert wäre und von der Betriebsseite her verlangt wird.

Im Verlaufe der Arbeiten über dieses Gebiet hat sich herausgestellt, daß die Methodik so genau ist, daß man sie für analytische Zwecke anwenden kann. Es muß allerdings hervorgehoben werden, daß man bei der Verwendung von Nitriersäure (50 : 50) größere Einwaagen als üblich (z. B. 50—100 g) anwenden muß, um einen genügend großen Verbrauch an der Bürette ablesen zu können.

Zusammenfassung

Es wird eine Methodik beschrieben, die es gestattet, auf rasche Weise den Bedarf an Nitriersäure bei organischen Substanzen zu ermitteln. Die Methodik erlaubt es, die Bestimmung solcher Stoffe, die sich unzersetzt nitrieren lassen, mit guter Genauigkeit durchzuführen.

Literatur

[1] Halfter, G., u. G. Köhler: Chemie-Ing.-Techn., **31**, 340 (1958). — [2] Müller, E., u. E. Dachselt: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **30**, 662 (1925); vgl. diese Z. **86**, 264 (1931).

Dr. G. Halfter, Grenzach/Baden, Jerichostr. 16

Aus der Freien Universität Berlin

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadiënen und verwandten Verbindungen

XIV. Mitteilung*

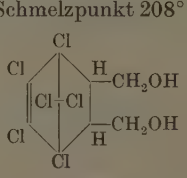
Über die quantitative Bestimmung von Thiodan

Von

Randolph Riemschneider und Jean-Claude Hilscher

(Eingegangen am 26. September 1958)

Thiodan ist ein Insecticid der Dien-Gruppe**. Es kann durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen(I) hergestellt werden[1]. Vom Thiodan sind zwei Isomere bekannt: $C_9H_6O_3Cl_6S$ vom Schmelzpunkt 208°—210° C und 108°—110° C.



I, Schmp. 205—207° C.

Eine von uns zur quantitativen Bestimmung des Thiodans in Mengen von 17—26 mg ausgearbeitete Methode beruht auf der *Reduktion des Thiodanschwefels in saurem Medium zu H_2S* und Abscheidung als Cadmiumsulfid. Die Thiodan-Isomeren verhalten sich hier analytisch gleich. Die Beleganalysen sind in der Tabelle zusammengestellt. Der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt $\pm$ 1,14%.

Beschreibung der Thiodanbestimmung

Man gibt die auf $\pm$ 0,1 mg genau gewogene Menge Thiodan in einen 100 ml-Schliffkolben (NS 14,5), löst in 5 ml Äthanol und fügt 8 g Zinkstaub p.a. hinzu. Durch einen Tropftrichter läßt man konz. Salzsäure in die Lösung fließen, so daß

---

* XII. Mitteilung: Z. Naturforsch. **11b**, 172 (1956).

** Insecticide der Dien-Gruppe nennen wir solche, bei deren Herstellung die Dien-Synthese eine Rolle spielt[3].

immer eine kräftige Gasentwicklung stattfindet. Das entstehende Gasgemisch (H_2, H_2S) wird mit möglichst schwachem Unterdruck durch eine mit zwei Hähnen versehene Absorptionswaschflasche nach FRIEDRICHS (NS 45) und austauschbarem Schraubeneinsatz (Firma Rudolf Brand, Wertheim-Glashütte) mit 55 ml Absorptionslösung[4] gesaugt. 1000 ml Absorptionslösung enthalten 50 g Cadmiumacetat + 2 H_2O (p.a.) und 400 g Natriumacetat + 3 H_2O krist. (p.a.) in dest. Wasser. Die hintergeschaltete zweite Waschflasche soll bei zu schnellem Saugen übergehende H_2S-Spuren anzeigen. Nach etwa 45 min ist der Zinkstaub verbraucht und alles H_2S in der Vorlage absorbiert. Nach Beendigung der Reaktion wird die Apparatur bis zum beginnenden Sieden im Kolben evakuiert, um das Gas im toten Volumen zu erfassen. Dann werden die beiden Hähne der Hauptwaschflasche geschlossen. In die von der Apparatur gelöste Waschflasche werden aus einer Mikrobürette 8 ml einer 0,02 n Jodlösung gegeben und dann *milliliterweise* ausgekochte verd. Schwefelsäure (auf ein Teil konz. Schwefelsäure 6 Teile dest. Wasser) zugefügt, bis sich alles Cadmiumsulfid gelöst hat. Das ist im allgemeinen nach Zugabe von 25—30 ml Säure bei einem p_H-Wert der Lösung von 2—3 der Fall.

Der innere Teil der Absorptionswaschflasche wird mit ausgekochtem dest. Wasser abgespült und das überschüssige Jod mit einer 0,02 n-Thiosulfatlösung und 2—3 ml frisch bereiteter 1%iger Stärkelösung bis zur schwachen Blaufärbung zurücktitriert (Mikrobürette). 1 ml der 0,02 n Jodlösung entspricht: 0,32066 mg S (log F: 0,50604—1) oder 4,0694 mg Thiodan (log F: 0,60953). Dauer der Bestimmung etwa 2 Std.

Wir konnten mit Hilfe dieser Methode den Thiodangehalt technischer Produkte, z. B. einer Emulsion und eines Staubpulvers, richtig bestimmen.

Tabelle

Lfd. Nr.	Einwaage Thiodan mg	Verbrauch 0,02 n Jodlösung ml	S Ber. mg	S Gef. mg	ΔS mg	Fehler in Prozent bezogen auf Thiodan
1	17,9	4,315	1,4100	1,3834	— 0,0266	— 1,87
2	18,1	4,436	1,4264	1,422	— 0,008	— 0,55
3	18,1	4,471	1,4264	1,4335	+ 0,0071	+ 0,50
4	19,5	4,744	1,5367	1,521	— 0,015	— 1,09
5	20,6	5,079	1,6234	1,609	— 0,014	— 0,88
6	20,9	5,086	1,6470	1,6304	— 0,0166	— 1,01
7	21,4	5,216	1,6864	1,6720	— 0,0144	— 0,87
8	21,7	5,385	1,7100	1,727	+ 0,017	+ 0,96
9	21,7	5,258	1,7100	1,6858	— 0,0242	— 1,40
10	23,1	5,622	1,8204	1,8025	— 0,0179	— 0,98
11	25,8	6,309	2,0331	2,0228	— 0,0103	— 0,52

Zur quantitativen Bestimmung größerer Thiodanmengen (60—120 mg) empfehlen wir Oxydation des Thiodanschwefels mit 35%igem Perhydrol im alkalischen Medium (etwa 50%iger äthanolischer Kalilauge) zu Sulfationen, die nach Ansäuern mit Salzsäure auf p_H 5—6 mit Benzidinsulfat[2] gefällt und acidimetrisch titriert werden können. Der Fehler beträgt etwa $\pm$ 2%, die Dauer der Bestimmung etwa 90 min.

Wie weitere Untersuchungen gezeigt haben, gibt Thiodan mit Kalilauge Sulfitionen, mit konz. Schwefelsäure beim Erhitzen SO_2 und

Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen (I); mit konz. Salzsäure kann selbst beim Erhitzen bis zum Sieden keine Reaktion festgestellt werden.

Zur Charakterisierung von I eignet sich seine Umsetzung mit Formaldehyd. Das durch Austritt von 1 Mol Wasser entstehende Kondensationsprodukt schmilzt bei 106°—108° C.

1 g I, 0,5 ml 40%ige Formalinlösung und 10 ml konz. Salzsäure werden 4 Std unter Rückfluß erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle schmelzen nach Umkristallisieren aus Äther oder Methanol bei 106°—108° C

$C_{10}H_8O_2Cl_6$ (372,92) Ber: C 32,23 H 2,16 Cl 57,05
Gef: 32,20 2,30 57,20

Wir danken den Farbwerken Hoechst bestens für die Förderung unserer Untersuchungen.

Literatur

[1] DRP 963282 u. a. — [2] Järvinen, K. K.: diese Z. **72**, 84 ,99 (1927); A. Schöberl: Angew. Chem. **50**, 334 (1937); vgl. diese Z. **114**, 341 (1938). — [3] Literatur zur Diengruppe: Z. angew. Entomol. **33**, 481, 600 (1952); **34**, 101, 405 (1953); **38**, 107 (1955); Chim. et Ind. **64**, 695 (1950); **65**, 30 (1951); Österr. Apotheker-Ztg. **5**, 540 (1951). — [4] Zimmermann, W., in Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie, Bd. II, analyt. Methoden S. 164, 767; 4. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1953.

Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Die Trennung des Lithiums von Natrium durch Verdrängung von einem Ionenaustauscher führen A. D. Jouy und J. Coursier[1] aus. Es wird eine Säule von 110 cm Länge und 1 cm Durchmesser benutzt. Sie ist gefüllt mit Dowex 50 (200—400 mesh). Als Verdrängungsreagens wird eine 0,5 m Ammoniumsulfatlösung verwendet. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 12 ml/Std. Durch Anwendung von ^{24}Na läßt sich die Trennwirkung mittels eines Geiger-Zählers gut feststellen. Bei einem ursprünglichen Verhältnis von Li : Na = 2,3 wird das Lithium mit einem Gehalt von weniger als 1/10000 Natrium erhalten.

[1] Bull. Soc. chim. France **1958**, 323—325. École Supérieure Physique Chim., Paris. — Siehe auch Coursier, J., u. J. Huré: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 272 (1958); vgl. diese Z. **164**, 421 (1958). R. Klement

Die gegenseitige Beeinflussung von Natrium und Kalium bei der flammenphotometrischen Bestimmung im Konzentrationsbereich von 0—100 mg/l, bei Zusätzen des störenden Elementes bis zu 1000 mg/l untersuchen K. E. Stumpf und Th. Gonsior[1]. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Diagrammen festgelegt. Die Untersuchungen sind an einem Beckman-DU-Spektralphotometer, an einem Interferenzfilterphotometer nach Schuhknecht und an dem Lange-Flammenphotometer, Modell K mit Acetylen bzw. Propan als Brennergas durchgeführt worden. Die Verff. finden, daß die gegenseitige Beeinflussung bei Propangas, das

eine niedrigere Flammentemperatur gibt, am kleinsten ist. In genügend saurer Lösung läßt sich der Einfluß noch weiter herabsetzen. Durch die Zugabe von Aluminium verhindern die Verff. die Störung durch Calcium, das bei der Alkalibestimmung in Erzen und Schlacken u. a. in der Lösung enthalten ist.

[1] Spectrochim. Acta **11**, 35—43 (1957). Phoenix-Rheinrohr AG., Düsseldorf, Lab. Werk Hüttenbetrieb Meiderich. F. Rosendahl

Eine quantitative spektrochemische Bestimmungsmethode für Caesium und Rubidium in Gegenwart anderer Alkali- und Erdalkalimetalle aus Lösungen heraus wird von J. Medek und F. Valeška[1] beschrieben. Die Lösung wird zerstäubt und in einer Acetylen-Luftflamme angeregt. Die Flamme brennt 2 cm vor dem 0,1 mm breiten Eintrittsspalt eines ISP-51-Spektrographen, mit dem auf Agfa-Infrarotplatten 850 hart und 800 hart das Spektrum von 4000—9000 Å aufgenommen wird. Die Gasgemischeinstellung wird während des Brennens an Hand der Höhe des inneren kalten Flammenkegels kontrolliert und nachjustiert. Gemessen werden die Schwärzungen der Caesiumlinie 8521,10 Å und der Rubidiumlinie 7800,38 Å. Als Bezugslinie dient die Chromlinie 4254,35 Å. Bei der Caesiumbestimmung stört die Calciumbande, so daß bei höheren Calciumgehalten vorher Calcium abgetrennt werden muß. Die Barium- und Strontiumbanden sind so schwach, daß sie keine ernsthaften Störungen verursachen, sondern bei schwachen Belichtungen mit dazu beitragen, daß die Intensität bei der Wellenlänge der Caesiumlinie den Schwellenwert der photographischen Platte überschreitet. Die Bestimmung läßt sich durchführen im Bereich von 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-6}$ Mol Caesium bzw. 10^{-4} bis $3 \cdot 10^{-5}$ Mol Rubidium. Die Reproduzierbarkeit wird mit $\pm$ 2,2% bzw. $\pm$ 3,5% relativ angegeben.

[1] Spectrochim. Acta **11**, 67—70 (1957). Kohlenforschungsinst. Prag. F. Rosendahl

Zur papierchromatographischen Trennung des Kupfers von anderen Metallen erprobten Gy. Almássy und I. Dezsö[1] verschiedene Lösungsmittel. Am besten hat sich das Gemisch Äthanol-konz. Salzsäure-Äther (17 : 3 : 80) bewährt. Das Filtrierpapier (Macherey Nagel 214) wird vor Gebrauch 1 Std mit dem Dampf des Lösungsmittels und Wassers gesättigt. Man arbeitet nach dem aufsteigenden Verfahren bei 25° C, läßt 15 cm weit wandern und trocknet bei 60—70° C. Zum Entwickeln dient eine 5%ige Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung. Die R_f-Werte der übrigen Metalle weichen von dem des Kupfers stark ab, nur Uran zeigt einen sehr ähnlichen Wert. In seiner Gegenwart wird daher mit einer 0,5%igen äthanolischen Rubeanwasserstofflösung entwickelt. 0,1 μg Kupfer kann noch abgetrennt und sicher nachgewiesen werden. Eine halbquantitative Auswertung ist auf 20—30% genau mit Hilfe von Vergleichschromatogrammen ausführbar. Nitrat- und Sulfationen stören.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **14**, 249—254 (1958). Univ. und Med. Univ. Debrecen (Ungarn). J. Plank

Oxinkomplexe von Gold(III) und Titan(III) hat H. M. Stevens[1] dargestellt. Die apfelgrüne Goldverbindung von der Formel $AuCl_2 \cdot C_9H_6ON$, wird aus Goldchlorid und Oxin bei Gegenwart von Pyridin erhalten. Sie ist löslich in Aceton und Chloroform, schmilzt bei 155° C und hat ein Absorptionsmaximum bei 400 mμ. — Der aus $TiCl_3$ dargestellte grüne Titankomplex oxydiert sich außerordentlich rasch zur orangefarbenen Titan(IV)-verbindung. Das Absorptionsmaximum liegt bei 660 mμ. Der Komplex eignet sich für die papierchromatographische Trennung von Ti^{III} und Ti^{IV}.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 359—363 (1958). Univ. Bristol (England). G. Denk

Über die Anwendung von Hydroxynitrochalconen in der Mikroanalyse zum Nachweis der Erdalkalimetalle, bzw. Nachweis von Calcium neben Strontium und Barium berichten Gy. Almássy, I. Dezsö und T. Széll[1]. *2′-Hydroxy-4′-nitrochalcon* und *2′-Hydroxy-5′-nitrochalcon* geben in natronalkalischer oder ammoniakalischer Lösung mit Metallionen Farbreaktionen oder farbige Niederschläge, infolge Komplexbildung unter Teilnahme der phenolischen Hydroxyl-, der Carboxyl- und der Nitrogruppe. Die 0,3%ige chloroformische Chalconlösung (0,5 ml) mit der schwach sauren Prüflösung (5 ml) und 0,5 ml konz. Ammoniak geschüttelt, gibt mit Erdalkalimetallionen gelborange Niederschläge. Zinn(II) ist dadurch gekennzeichnet, daß sich die wäßrige Phase rot färbt, Kobalt-, Nickel- und Bleiionen färben die Chloroformschicht rot, bzw. orangerot. Wird die Lösung mit Natronlauge alkalisiert, färbt sich die wäßrige Phase in Gegenwart von Zinn(II) und Eisen(II) rot, die Ionen der Erdalkalimetalle erzeugen in der Chloroformschicht orangerote Niederschläge. Andere Kationen sind entweder ohne Wirkung, oder es fallen ihre Hydroxyde in der wäßrigen Lösung aus. Der Nachweis der Erdalkalimetalle mit 2′-Oxy-4′-nitrochalcon ist empfindlicher, als mit dem anderen Chalcon. Zum *Nachweis der Erdalkalimetalle* versetzt man 5 ml der schwach sauren Prüflösung mit 0,5 ml der 0,3%igen chloroformischen Chalconlösung und 1—2 ml 5%iger Natronlauge und schüttelt. Wenn sich die Chloroformschicht binnen 1 min nicht von der wäßrigen Phase trennt, ist kein Erdalkalimetall zugegen. Es können auf diese Weise 50 μg Ca, Sr oder Ba, bzw. 150 μg Mg nachgewiesen werden. Von den Anionen stören Phosphat, Acetat und Tartrat. Zum *Nachweis von Ca neben Sr und Ba* gibt man zu 5 ml der Probelösung 0,5 ml Chalconlösung, 0,5 ml konz. Ammoniak und etwa 0,3 g Kaliumcyanid. Nach Durchschütteln erscheint in Anwesenheit von mindestens 100 μg Ca in der Chloroformschicht ein orangegelber Niederschlag. Der Nachweis wird weder durch Sr oder Ba, noch durch die Kationen der 1., 2. und 3. Gruppe (außer Hg^{2+}) gestört. Von den Metallen der 5. Gruppe stört Magnesium, da es durch Kaliumcyanid nicht maskiert wird. Auch große Mengen von Ammoniumsalzen stören.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **14**, 241—248 (1958). Univ. Debrecen und Szeged (Ungarn). J. Plank

Über die komplexometrische Titration von Calcium unter Anwendung von Eriochromrot B als Indicator haben L. Jankovits und L. Erdey[1] Versuche angestellt. Die orangerote wäßrige Lösung des Farbstoffes schlägt bei p_H 6,8—8,8 in Blutrot um und wird bei p_H 12—13 gelb. Gibt man zur schwach alkalischen blutroten Lösung eine Calciumionen enthaltende Lösung, so schlägt die Farbe infolge koordinativer Bindung des Calciums in Ockergelb um, wird aber ÄDTA zugesetzt, das mit Calcium einen stärkeren Komplex bildet, so erscheint die ursprüngliche Farbe wieder. Man kann also Calcium in Gegenwart von Eriochromrot B mit ÄDTA titrieren. Die Titration nach den durchgeführten Versuchen erfolgt am besten bei p_H 9—10. Man versetzt die 0,01—0,05 m Calciumlösung mit 2—3 ml Pufferlösung, 0,5 ml 0,6%iger Indicatorlösung und titriert mit 0,01—0,05 m ÄDTA-Lösung langsam auf Rot. In der Nähe des Endpunktes schüttelt man die Lösung nach jedem zugesetzten Tropfen 20—30 sec. Die Ergebnisse sind ebenso genau wie in Gegenwart von Eriochromschwarz T, der Übergang von Gelb in Rot ist aber weniger gut erkennbar als bei Anwendung des letzteren Indicators von Weinrot in Blau. Eriochromrot B bildet mit vielen Kationen unter Farbänderung Komplexe.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 50—55 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.); Acta chim. Acad. Sci. hung. **15**, 163—174 (1958). Univ., Budapest (Ungarn).
J. Plank

Die spektralphotometrische Bestimmung von Zink mit „Zincon[1]“ gelingt nach R. H. Maier[2] störungsfrei, wenn man vorhandenes *Kupfer* mit *Cyanacetamid*, $CNCH_2CONH_2$, maskiert. Die Störungen der Zinkbestimmung durch Eisen oder Mangan werden durch Cyanacetamid nicht beseitigt. — *Ausführung.* Die Kupfer und Zink enthaltende Probelösung wird mit 10 ml Wasser und 10 ml Pufferlösung nach Clark und Lubbs (p_H 9,4) versetzt. Nach dem Zusatz von 40 mg Cyanacetamid wird die Lösung gut durchgemischt, mit 1 ml Reagenslösung[1] versetzt und auf 50 ml aufgefüllt. Die Absorption der Lösung wird bei 620 mμ gemessen. Die Färbung ist etwa 30 min beständig.

[1] Rush, R. M., u. J. H. Yoe: Analyt. Chemistry **26**, 1345 (1954); vgl. diese Z. **145**, 47 (1955). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 321—323 (1958). Univ. Tucson, Ariz. (USA). H. Zimmer

Cadmium. Nach Untersuchungen von Ch. Cimerman und R. Pavlovec[1] eignet sich das gravimetrische Bestimmungsverfahren des Cadmiums mit 2-(o-Hydroxyphenyl)-benzoxazol[2] auch zur Mikrobestimmung, wenn die in der folgenden Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen genau eingehalten werden. Der maximale relative Fehler liegt bei $\pm$ 0,6%. Der Ersatz von Ammoniumtartrat durch Ammoniumcitrat sowie die Verwendung von Aceton als Waschflüssigkeit[3] haben sich nicht bewährt. — *Ausführung.* 1—3 ml der zu prüfenden Lösung mit 2—5 mg Cd^{2+}, werden mit 250 mg Ammoniumtartrat und 4 Tropfen Thymolphthalein-Indicatorlösung (20 mg in 50 ml 50%igem Äthanol) versetzt. Man gibt tropfenweise konz. Ammoniaklösung bis zum Farbumschlag nach Blau zu und läßt unter Rühren die Reagenslösung (0,5—1,0% 2-(o-Oxyphenyl)-Benzoxazol in 96%igem Alkohol) in 20—50%igem Überschuß zutropfen. Durch Zugabe von 2 n Natronlauge wird der Farbumschlag des Indicators wieder hergestellt, das Volumen der Lösung wird mit Wasser auf 8 ml gebracht. Die Lösung wird unter Rühren etwa 5 min auf 60° C erwärmt, bis der Niederschlag koaguliert, und dann 20 min zur Abkühlung stehen gelassen. Man filtriert durch ein Filterstäbchen und wäscht viermal mit 2—3 ml Waschlösung (520 ml 96%iger Äthylalkohol und 60 ml konz. Ammoniaklösung im Liter). Zweimal werden dem Waschwasser 2 Tropfen 2 n Natronlauge zugesetzt. Der Mikrobecher mit dem Niederschlag, dem Glasstab und dem Filterstäbchen werden 15 min bei 140° C getrocknet und nach dem Abkühlen in genau einzuhaltenden Zeiten (25 min an der Luft, 15 min auf einem Nickelblock 10 min in der Waage) auf der Mikrowaage gewogen. Der Einfluß von Fremdionen auf die Bestimmung ist nicht untersucht worden. Ein Test zur Ermittlung des Reagensüberschusses ist im Original beschrieben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 259—265. Inst. of Technol. Haifa (Israel). — [2] Walter, J. L., u. H. Freiser: Analyt. Chemistry **24**, 984 (1952); vgl. diese Z. **138**, 438 (1953). — [3] Nordling, W. D.: Chemist-Analyst **45**, 44 (1956); vgl. diese Z. **155**, 218 (1957). H. Zimmer

Die Thermolyse der Chelate von Cadmium, Kupfer(II), Kobalt(II) und Nickel mit 2-(o-Hydroxyphenyl)-benzoxazol hat W. W. Wendlandt[1] auf seiner bereits früher[2] beschriebenen Thermowaage untersucht. Die Chelate, die von H. Freiser[3] für die gravimetrische Bestimmung der Metalle empfohlen worden sind, und die dieser bereits als thermisch sehr stabil erkannt hat, lassen sich nach den jetzt von Wendlandt aufgenommenen Thermolysekurven bis zu ungefähr folgenden Temperaturen unzersetzt erhitzen: Cd $<$ 285° C ($>$ 505° C), Cu^{II} $<$ 165° C ($>$ 595° C), Co^{II} $<$ 210° C ($>$ 500° C), Ni $<$ 230° C ($>$ 525° C). Die in Klammern beigefügten Zahlen bezeichnen die Temperaturen, bei denen die Zusammensetzung der

Metalloxyde erreicht ist. Die Versuche bestätigen also die ausgezeichneten thermischen Eigenschaften der Chelate.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 638—640 (1958). Technol. College, Lubbock, Texas (USA). — [2] Wendlandt, W. W.: Analyt. Chemistry **30**, 56 (1958); vgl. diese Z. **165**, 133 (1959). — [3] Walter, J. L., u. H. Freiser: Analyt. Chemistry **24**, 984 (1952); Freiser, H.: Analyst **77**, 830 (1952); R. G. Charles, u. H. Freiser: Anal. chim. Acta **11**, 1 (1954); Byrn, E. E., u. J. H. Robertson: Analyt. Chemistry **26**, 1605 (1954); vgl. diese Z. **138**, 438 (1953); **143**, 363 (1954); **145**, 290 (1955).

A. Kurtenacker

Zur Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen benutzen I. Ubaldini und S. Cassata[1] dessen Eigenschaft, in salzsaurer Lösung Chlorokomplexe zu bilden, die von einem Kationenaustauscher nicht gebunden werden, während die Kationen anderer Metalle, wie z. B. von Eisen, Titan, Kupfer, Zink, Cadmium, Nickel und Kobalt, auch Aluminium, Zinn, Calcium, Barium, Magnesium und Alkalimetalle festgehalten werden. Es empfiehlt sich die Anwendung einer chloridhaltigen Lösung, die 0,1 n an Säure ist. Es könnte auch ein Anionenaustauscher benutzt werden, bei dem sich die Erscheinungen umkehren. Wegen der leichteren Regenerierung eines Kationenaustauschers bevorzugen die Verff. jedoch diesen. — *Analyse von Quecksilber-kobaltcarbonyl.* Die Schliffkappe eines 500 ml-Kolbens ist mit einem Tropftrichter und einem Anschluß zu einer Wasserstrahlpumpe versehen. In diesen Kolben werden 500 mg Substanz gebracht. Nach teilweisem Evakuieren läßt man 10 ml Salpetersäure (1 : 1) in Anteilen und nach der Zerstörung der Verbindung 70—80 ml Wasser einfließen. Die entwickelten Stickoxyde werden abgepumpt. Nach dem Zusatz überschüssiger 5%iger Kaliumpermanganatlösung und Herstellung gewöhnlichen Druckes erhitzt man zum Sieden und fügt nötigenfalls noch Permanganat hinzu, dessen Überschuß man durch Wasserstoffperoxyd entfernt. Nach dem Verdünnen auf 500 ml und Zusatz von 2—3 ml konz. Salzsäure gibt man die Lösung auf den Austauscher (Amberlite IR 120). Im Durchlauf und im Waschwasser (150 ml) wird das Quecksilber als Sulfid bestimmt. Kobalt und das entstandene Mangan(II) werden vom Austauscher durch 2 n Salzsäure abgelöst. Nach dem Abrauchen der salzsauren Lösung mit Schwefelsäure wird das Mangan durch Ammoniumpersulfat als Mangan(IV)-oxydhydrat gefällt und dieses abfiltriert. Aus dem Filtrat wird das Kobalt elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung abgeschieden. Die erhaltenen Werte stimmen einigermaßen mit den geforderten überein. Aus gemischten reinen Lösungen von Salzen der beiden Metalle werden aber ausgezeichnete Werte erhalten. — *Andere Trennungen*, nämlich des *Quecksilbers von Eisen, Kupfer, Zink, Cadmium, Nickel und Titan* verlaufen ebenfalls mit sehr gutem Erfolg. — *Die Trennung des Quecksilbers von Zinn(IV), Aluminium, Mangan, Calcium, Barium, Magnesium, Natrium, Kalium und Ammonium* ist qualitativ erfolgreich erprobt worden. — Das Verfahren kann sehr gut zum Nachweis und zur Bestimmung von Verunreinigungen des metallischen Quecksilbers und seiner Verbindungen benutzt werden.

[1] Ann. Chimica **48**, 205—208 (1958). Politecmico Mailand (Italien).

R. Klement

Zur flammenphotometrischen Aluminiumbestimmung nutzt J. Cencelj[1] die Verringerung der Calciumintensität bei 624 mμ in Gegenwart von Aluminium aus. Bei einer Lösung von 400 mg Ca/l ist die Abnahme der Calciumintensität in einer Acetylen-Luftflamme für den Konzentrationsbereich von 0—200 mg Al/l proportional der Aluminiumkonzentration. Der Gradient der Intensitätsabnahme ist bei salpetersaurer Lösung größer als bei salzsaurer. Außerdem wächst der Gradient mit kleiner werdenden Calciumkonzentrationen, wobei allerdings der

lineare Bereich schrumpft. Bei 600 mg Ca/l reicht er bei salpetersauren Lösungen bis etwa 350 mg Al/l, bei 200 mg Ca/l nur bis ungefähr 80 mg Al/l. Der Verf. benutzt diese Methode zur flammenphotometrischen Aluminiumbestimmung in Bodenproben. Normalerweise wird aus dem Bodenextrakt zur flammenphotometrischen Calciumbestimmung Aluminium vorher als Hydroxyd, Benzoat oder Acetat abgetrennt. Dieser Niederschlag wird in Salpetersäure aufgenommen und nach Zugabe von 400 mg Ca/l durch Messen der Calciumintensität bei 624 mμ zur Aluminiumbestimmung benutzt. Da sich in diesen Lösungen auch noch Eisen befindet, das ebenfalls die Calciumintensität beeinflußt, ist vorher der Eisengehalt zu bestimmen und anschließend der Aluminiumgehalt einer Eichkurvenschar zu entnehmen, deren Parameter die Eisenkonzentration ist.

[1] Spectrochim. Acta **11**, 62–66 (1957). Inst. f. Landwirtsch., Ljubljana (Jugoslawien). F. Rosendahl

Maßanalytische Bestimmungsmethoden von Aluminium und Zink unter Verwendung von Fluorescenzindicatoren beschreibt Z. Holzbecher[1]. Die Indicatoren sind *Salicyliden-o-aminophenol* (I) für die Al-Bestimmung und das *Acetylhydrazon des Salicylaldehyds* (II) für die Zn-Bestimmung, die beide schon früher als Reagentien für die fluorimetrische Bestimmung des Aluminiums[2] bzw. Zinks[3] vorgeschlagen worden sind. Bei den jetzt beschriebenen maßanalytischen Verfahren dienen Fluoridlösung zur Aluminium-, ÄDTA-Lösung zur Zinkbestimmung. Bei genauer Einhaltung der unten gegebenen Arbeitsvorschriften können die Bestimmungen auch in Anwesenheit von Fremdionen mit geringen Fehlern durchgeführt werden. — *Bestimmung von Aluminium.* Das in schwach saurer Lösung mit dem Indicator I gelbgrün fluorescierende Aluminiumsalz geht mit Fluorid in das fast nicht fluorescierende $[AlF_6]^{3-}$-Ion über. Das Verschwinden der Fluorescenz bei Verbrauch von $6F^-$ auf $1Al^{3+}$ zeigt also das Titrationsende an. Unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift können 20–40 mg Al/10 ml mit dem maximalen Fehler von $\pm 1\%$ relativ bestimmt werden. Kleinere Al-Mengen geben zu hohe, größere Al-Mengen zu niedrige Resultate. Das Bestimmungsverfahren wird nicht beeinflußt durch die Anwesenheit von 100–350 mg Na, K, NH_4, Li, Tl, Ag, Cd, Ni, Co, Zn, Mn und von 10–35 mg Pb, Hg^{II}, As^{III}, As^{V}, PV, U^{VI}, Cr^{III}. Stark störend wirken Mo, Fe^{III}, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti^{IV}, Ce^{III}, Th^{IV}, Zr^{IV}, La^{III}, Be, Sb, Sn, Tartrat. Kleine Mengen Bi, Cu, Pb und Fe^{III} lassen sich mit 20%iger Thiosulfatlösung maskieren. Die Titration muß unmittelbar nach dem Thiosulfatzusatz erfolgen. — *Bestimmung von Zink.* Durch Titration mit 0,1 m ÄDTA-Lösung und Indicator II bis zum Verlöschen der Fluorescenz können 30–160 mg Zn in 5–25 ml Lösung auf etwa $\pm 0{,}5\%$ genau bestimmt werden. 50–400 mg Na, K, NH_4, Li, Tl, Sr, Ba, ferner Ca, Mg, kleine Mengen As^{III}, As^{V}, PV, außerdem Thiosulfat, Fluorid, Tartrat stören nicht. Dagegen verhindern Sb, Sn, Hg^{II}, Cu, Cd, Bi, Pb, Mo^{VI}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Be, Ce^{III}, Th^{IV}, La^{III}, Al, Ni, Co, Mn, Fe^{III}, Cr^{III}, U^{VI} die Zn-Bestimmung. Man kann aber kleine Mengen Hg und Cu mit 20%iger Thiosulfatlösung, kleine Mengen Al, La, Fe^{III}, Ti^{IV}, Zn^{IV}, Be, Th^{IV} und Ce mit 4%iger NaF-Lösung maskieren. — *Arbeitsvorschriften.* Zur Al-Bestimmung versetzt man 10 ml der fast neutralen Lösung (p_H 4–5), die 20–40 mg Al enthält, mit 10 ml Acetatpuffer p_H 5,1 (1 Vol. 1 m Essigsäure + 2 Vol. 1 m CH_3COONa-Lösung) und 2 ml 0,05%iger äthanolischer Lösung von I und titriert mit 0,6 m NaF-Lösung. Zur Zn-Bestimmung versetzt man 10–20 ml der fast neutralen Lösung, die 6–170 mg Zn enthält, mit 10 ml Acetatpuffer und 2 ml 0,05%iger alkoholischer II-Lösung und titriert mit 0,1 m ÄDTA-Lösung. Die Titrationen erfolgen in jedem Falle im UV-Licht bis zum Verlöschen der Fluorescenz. Als Vergleichslösung dient eine gleichgroße Probe der zu untersuchenden Lösung,

die man vorher austitriert hat. Gegen Ende der Titration setzt man je 1 Tr. Maßlösung in Zeitabständen von 3—5 sec zu.

[1] Chem. Listy **52**, 430—438 (1958) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochsch. Prag (ČSR). — [2] Holzbecher, Z.: Chem. Listy **49**, 1030 (1955); vgl. diese Z. **152**, 280 (1956). — [3] Holzbecher, Z.: Chem. Listy **49**, 1162 (1955); vgl. auch diese Z. **150**, 223 (1956). A. Kurtenacker

Seltene Erden. *Im Rahmen von Untersuchungen zur Trennung und Bestimmung der Seltenen Erden mit Äthylendiamintetraessigsäure*[1] haben G. Brunisholz und R. Cahen[2] die Löslichkeitsdiagramme im System NH_4[La ÄDTA] — NH_4[Sm ÄDTA] — H_2O und der analogen Kaliumverbindungen bei 0° C aufgenommen. Die Salze wurden erhalten durch Umsetzen äquivalenter Mengen von Metalloxyd mit H_4-ÄDTA bei 50—60° C; die dabei entstehenden freien Säuren H[R ÄDTA] wurden mit Ammoniak oder Kalilauge in die NH_4^+- bzw. K^+-Salze übergeführt. Nach dem Einengen kristallisieren die Salze bei 0° C aus. Im System der Ammoniumsalze treten zwei feste Phasen auf, die α-Phase, Mischkristalle von NH_4[(Sm, La) ÄDTA] · $8H_2O$ und die β-Phase, Mischkristalle von NH_4[(La, Sm) ÄDTA] · $3H_2O$. Die β-Phase enthält nur wenig Samarium, die α-Phase dagegen bis zu 25 Atomprozenten Lanthan. Bei den Kaliumsalzen ist nur eine Phase beobachtet, worden, nämlich K[(La, Sm) ÄDTA] · $8H_2O$, in der La und Sm lückenlos mischbar sind. Eine völlige Trennung tritt also in beiden Systemen nicht ein, da schließlich immer Mischkristalle entstehen, wohl aber ist eine Anreicherung möglich.

In einer anschließenden Arbeit haben G. Brunisholz und M. Randin[3] das *Löslichkeitsdiagramm des Systems NH_4[Gd ÄDTA] — NH_4[Y ÄDTA] — H_2O* ebenfalls bei 0° C aufgenommen. Es treten zwei feste Phasen auf, die gadoliniumreiche α-Phase NH_4[(Gd, Y) ÄDTA] · $8H_2O$ und die yttriumreiche η-Phase NH_4[(Y, Gd) ÄDTA] · $6H_2O$.

[1] Vgl. diese Z. **158**, 128 (1957); **162**, 432 (1958). — [2] Helv. chim. Acta **41**, 188—195 (1958). Univ. Lausanne (Schweiz). — [3] Helv. chim. Acta **41**, 195—199 (1958). G. Denk

G. Muto und M. Mamiya[1] stellen fest, daß *die Bestimmungen von Praseodym, Neodym und Samarium in Lanthanoxalat* spektrophotometrisch nicht direkt ausgeführt werden können, wenn die genannten Elemente in mineralsaurer Lösung vorliegen, da die Gehalte zu gering sind. Es wird daher eine fraktionierte Fällungsmethode bei verschiedenen p_H-Werten mit 8-Hydroxychinolin beschrieben, mit der die Elemente vom Hauptelement Lanthan abgetrennt werden. Pr fällt bei p_H 3,98; La bei p_H 4,20; Sa bei p_H 4,38 und Nd bei p_H 4,58. Anschließend bestimmt man die Elemente spektrophotometrisch. Die Methode ist als Betriebsverfahren geeignet.

[1] Jap. Analyst **7**, 21—24 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokio (Japan). H. Pohl

Thorium. J. Mašek[1] beschreibt eine schnell ausführbare, aber nicht sehr empfindliche *polarometrische* (amperometrische) *Bestimmungsmethode von Thorium mit dem neuen Reagens „Beryllon II"* (Tetranatriumsalz der 8-Hydroxynaphthalinazo[1,2′]-1,8′-dihydroxy-3,3′6,6′-tetrasulfonsäure[2]). Das Salz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser mit dunkelroter, violettstichiger Farbe löslich (die bei 18° C gesätt. wäßrige Lösung ist $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ m). In der violett gefärbten alkalischen Lösung gibt die Verbindung eine gut entwickelte polarographische Stufe mit dem Halbstufenpotential — 1,34 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen). In saurer Lösung tritt bei höherer Konzentration auf dem aufsteigenden Teil der Kurve ein Maximum auf, das mit Gelatine unterdrückt

werden kann. Bei p_H 2 ist das Halbstufenpotential $-0{,}2$ V. Die oscillographischen Kurven zeigen im sauren und alkalischen Gebiet zwei irreversible kathodische Einschnitte und im alkalischen Gebiet noch einen positiven reversiblen Einschnitt. In saurer Lösung gibt Beryllon mit Thoriumionen einen Niederschlag mit dem Molverhältnis Beryllon : Thorium = 2:1 und dem Löslichkeitsprodukt von etwa 10^{-13}. Bei p_H $1{,}9 \pm 0{,}1$ und einer Thoriumkonzentration $5 \cdot 10^{-4}$ m stellt sich beim Rühren der Lösung mit einem Gasstrom innerhalb 2 min das Gleichgewicht ein. Weiteres Abweichen von p_H-Wert 1,9 bringt starke Verzögerungen der Fällung, die bei p_H 3,1 ganz ausbleibt. Die Potentialeinstellung erfolgt mit dem HCl-KCl-Puffer von Clark und Lubs. Wegen der geringen Löslichkeit des Beryllon in Wasser titriert man umgekehrt, d. h. man läßt die zu messende (etwa 10^{-2} bis 10^{-1} m) $ThCl_4$-Lösung in vorgelegte $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ m Beryllonlösung fließen und erhält bei einer angelegten Spannung von etwa $-0{,}8$ V den Äquivalenzpunkt als Schnittpunkt zweier Geraden. Störend wirken Zirkonium-Ionen und die Ionen der Seltenen Erden.

[1] Chem. Listy **52**, 740—743 (1958) [Tschechisch]. Polarogr. Inst., Akad. Wiss. Prag (ČSR). — [2] Lukin, A. M., u. G. B. Zavarichina: Ž. anal. Chim. **11**, 393 (1956). — Karanović, G. G.: Ž. anal. Chim. **11**, 400 (1956); vgl. diese Z. **156**, 133 (1957). A. Kurtenacker

R. Přibil und E. Körös[1] führen die *komplexometrische Mikrobestimmung von Thorium* unter Anwendung von *Xylenolorange als Indicator* aus. Xylenolorange ist unterhalb p_H 6,5 gelb, oberhalb 8 rotviolett gefärbt und bildet mit Schwermetallionen zwischen p_H 2 und 7 durch ÄDTA zersetzbare Komplexe. Vorteilhaft ist die Anwendbarkeit in saurer Lösung bis p_H 1,6; der Farbumschlag ist bei der Titration mit 0,01 m ÄDTA-Lösung noch in 800 ml Lösungsvolumen scharf. Es stören Eisen(III), Kobalt, Nickel und Cadmium; andere Ionen sind unwirksam oder können maskiert werden. Vor der Titration stellt man den Säuregrad der Lösung durch Zugabe von 1n Salpetersäure oder Ammoniak auf p_H 1,5—3,5 ein, setzt 3—6 Tropfen der 0,1%igen Indicatorlösung zu und titriert mit 0,01—0,001 m ÄDTA-Lösung auf Gelb. 1 ml 0,001 m Maßlösung zeigt $0{,}232_{05}$ mg Thorium an.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 55—57 (1958) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch. Inst. Akad. Wiss., Prag (ČSR) und Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Uran. Zur Untersuchung von *Uransalzlösungen in organischen Lösungsmitteln*, die häufig bei der Extraktion uranhaltiger Materialien anfallen, eignet sich nach Mitteilung von Z. I. Dizdar und I. D. Obrenović[1] die spektralphotometrische Methode von W. H. Davenport jr. und P. F. Thomason[2]. Das Uran wird dabei aus der organischen Phase mit Ammoniumthioglykolat in die wäßrige Phase ausgeschüttelt und in dieser photometriert. Das Verfahren ist für alle üblichen organischen Lösungs- und Verdünnungsmittel (Tri-n-butylphosphat, Isobutylmethylketon, Äthylacetat, Diäthyläther, Dibutyläther, Isopropyläther, Kerosin, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff) anwendbar. Fremdmetalle (die als Salze nur in kleinen Mengen in den organischen Lösungen vorhanden sein können) stören nicht. Die maximalen Bestimmungsfehler betragen 2—3% relativ bei Anwendung von 1,4—19 mg U/ml.— *Ausführung.* Man bringt einen aliquoten Teil der uranhaltigen, organischen Phase in einen 25 ml-Meßkolben, versetzt mit 2 ml Ammoniak (1:1) und 2 ml 10 Vol-%iger, mit Ammoniak neutralisierter Thioglykolsäurelösung, schüttelt gut durch und füllt die wäßrige Phase mit Wasser zur Marke auf. Die Messung erfolgt in der wäßrigen Phase wie bei Davenport und Thomason angegeben. Das Beersche Gesetz ist im

Bereich von 0,384—1,460 mg Uran je 25 ml Lösung gültig. Die Färbung ist 1 Std lang stabil.

[1] Analyst **83**, 177—179 (1958). Inst. Nucl. Sci. „Boris Kidrich", Belgrad (Yugoslawien). — [2] Analyt. Chemistry **21**, 1093 (1949); vgl. diese Z. **132**, 57 (1951).

KLAUS BRODERSEN

B. BIEBER und Z. VEČEŘA[1] empfehlen zur Bestimmung von sechswertigem Uran die Fällung als gelborange gefärbtes, kristallines Kupferronat, dessen charakteristische Kristalle auch zum qualitativen Urannachweis dienen können. Die Fällung ist im p_H-Bereich 4—9 quantitativ. Der leicht zu filtrierende und auszuwaschende Niederschlag ist leicht löslich in Mineralsäuren, Alkalicarbonatlösungen, Äthanol und Methanol, wenig löslich in Alkalilaugen, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Benzin, Benzol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Amylacetat usw. Nach Untersuchungen auf der Thermowaage hat der Niederschlag zwischen 100° und 130° C die konst. Zusammensetzung $UO_2(C_6H_5N_2O_2) \cdot C_6H_5N_2O_2NH_4$, bei 600° C ist die Umwandlung in U_3O_8 beendet. Die meisten Anionen beeinträchtigen die Uranbestimmung nicht, wenn sofort nach dem Neutralisieren gefällt wird. Viele störende Metallionen können durch ÄDTA (Ammoniumsalz) maskiert werden. Um Sb^{3+}, Sn^{4+}, Al^{3+}, Ta^{5+} un Nb^{5+} in Lösung zu halten, sind außerdem 3—5 g Weinsäure zuzusetzen. Störend wirken dann nur noch F^-, CO_3^{2-}, ferner Beryllium und größere Mengen Ti^{4+} und Zr^{4+}. Die beiden letzten entfernt man vor der Uranbestimmung durch Fällung mit Kupferron aus 10%iger Schwefelsäure, Beryllium wird mit Ammoniak in Anwesenheit von Oxalsäure gefällt. Das Verfahren liefert bei Bestimmung von 50—60 mg U Fehler von wenigen Zehntel Prozenten. — *Bestimmung von Uran in Pechblende und Konzentraten.* Man kocht 0,1—1,0 g der fein zerriebenen Probe mit 20 ml konz. Salpetersäure und dampft nach Zugabe von 10 ml konz. Schwefelsäure bis zum Entweichen von SO_3-Nebeln ein. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, filtriert von SiO_2, $CaSO_4$ und $PbSO_4$ ab, versetzt das Filtrat mit der ausreichenden Menge $(NH_4)_2$-ÄDTA, stellt mit Ammoniak auf p_H 7—8 ein, filtriert einen etwa entstandenen Niederschlag ab und fällt in der Kälte mit einem Überschuß an 2%iger wäßriger Kupferronlösung. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 0,2%iger Kupferronlösung gewaschen, die etwas $(NH_4)_2$-ÄDTA enthält, bei 800—1000° C geglüht und als U_3O_8 gewogen.

[1] Chem. Listy **52**, 439—443 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Anstalt f. Materialien u. Technologie Brno (Brünn) (ČSR).

A. KURTENACKER

Als neues Lösungsmittel für die Extraktion des Urans und zur Trennung des Urans von Thorium empfehlen K. SEIDL und M. BERÁNEK[1] das *o-Methylcyclohexanon.* Aus einer Lösung von 100—500 mg Uranylnitrat und Thoriumnitrat in 20 ml 8 n $NaNO_3$-Lösung gehen beim Schütteln mit 20 ml Methylcyclohexanon bis zu 99,9% des Urans in die organische Phase, während Thorium zum größten Teil (83—99%) in der wäßrigen Phase verbleibt. Uran kann mit gesätt. Na_2CO_3-Lösung aus der organischen Lösung vollständig reextrahiert werden. Methylcyclohexanon hat vor den gebräuchlichen Extraktionsmitteln Tributylphosphat und Methylisobutylketon verschiedene Vorteile. Man wird das neue Extraktionsmittel zur Regenerierung der Kernbrennstoffe in Atomreaktoren u. dgl. verwenden können.

[1] Chem. Listy **52**, 337—339 (1958) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochschule Prag (ČSR).

A. KURTENACKER

M. W. DESAI und T. K. S. MURTHY[1] beschreiben ein Verfahren zur volumetrischen *Bestimmung von Uran neben Eisen*, bei dem man das zunächst zur vierwertigen Stufe reduzierte Uran mit Eisen(III)-sulfatlösung oxydiert und anschließend den Eisen(III)-überschuß jodometrisch zurücktitriert. Zur Beschleunigung der

Eisen(III)-Jodidreaktion dient *Osmiumtetroxyd* als Katalysator. — *Ausführung.* Zur Probelösung, die etwa 100 mg U_3O_8 als Uranylsulfat enthalten soll, fügt man 2,5 ml konz. Schwefelsäure und verdünnt auf 50 ml. Die abgekühlte Lösung schickt man durch einen Jones-Reduktor, den man anschließend mit 25 ml-Portionen 5%iger Schwefelsäure 4mal wäscht. Zur Oxydation des etwa entstandenen Uran(III) leitet man 5 min Luft durch die Lösung. Dann versetzt man mit einem Überschuß an 0,05 n Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung in 5%iger Schwefelsäure, läßt 5 min stehen, verdünnt mit 5%iger Schwefelsäure auf 150 ml, fügt 1 g Soda, sowie nach dessen Auflösung 10 g Kaliumjodid und 2 Tropfen einer Lösung von 250 mg OsO_4 in 100 ml 5%iger Schwefelsäure zu und titriert mit 0,05 n Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator zurück. Nitrat in der Probe stört diese Titration nicht.

[1] Analyst **83**, 126—129 (1958). Atom. Energ. Est., Trombay, Bombay (Indien).
KLAUS BRODERSEN

Zur polarographischen Bestimmung von Uran neben Eisen und Vanadium empfehlen JU. V. MORAČEVSKIJ und A. A. SACHAROV[1] zwei Verfahren: Das erste Verfahren eliminiert Störungen durch anwesendes Vanadin dadurch, daß bei konstanter Vanadiumkonzentration gearbeitet wird. Die zu untersuchende Lösung wird mit schwefliger Säure reduziert und der Überschuß an SO_2 verkocht. Man füllt auf ein bestimmtes Volumen auf und bestimmt in einem aliquoten Teil den Gehalt an Vanadium durch Titration mit Kaliumpermanganat nach Oxydation des anwesenden Eisens mit etwas Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Natriumphosphat. Zu der restlichen Lösung wird soviel Vanadylsulfat gegeben, daß sie 0,01 m an Vanadium ist. Man polarographiert in 0,1 n KCl + 0,1 n H_2SO_4. Das Halbstufenpotential beträgt —0,2 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen), der Arbeitsbereich ist 0,01—1 mg Uran neben 10 mg Vanadium in 10 ml. — Das zweite Verfahren sieht eine vorherige Abscheidung der Störelemente durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode vor. Dann wird polarographiert, wobei die dem Übergang $U^{IV} \rightarrow U^{III}$ zuzuordnende Stufe bei —0,97 V zur Messung verwendet wird. Die Erfassungsgrenze ist hier 0,4 mg Uran. Für die Elektrolyse und die anschließende Polarographie haben Verff. ein spezielles Gefäß entwickelt, welches es gestattet, beide Operationen nacheinander in demselben Gefäß auszuführen (Skizze im Original).

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 83—87 (1958) [Russisch] (Mit engl. Zus.fass.). Staatl. Univ., Leningrad.
H. WUNDERLICH

Zur coulometrischen Titration von Uran und Uran-Vanadiumgemischen geben J. H. KENNEDY und J. J. LINGANE[1] in Verbesserung früherer Angaben[2] und in Analogie zur Bestimmung von Eisen, Cerium und Vanadium mit Titan[3] eine neue Arbeitsvorschrift an, nach der die Titration auch bei Raumtemperatur ausgeführt werden kann, wenn die Reduktion des fünfwertigen Urans mit Eisenzugabe katalysiert wird. — Gearbeitet wird mit einer Generatorkathode (für dreiwertiges Titan) aus Platinfolie (14,9 cm²) mit einer Anode aus Platindraht in 1 F Schwefelsäure, die durch eine Glasfritte getrennt ist. Der Endpunkt wird amperometrisch an zwei Hilfselektroden aus Platin (1 cm²) bestimmt, an denen 0,25 V anliegen. Wird in 6—8 F Schwefelsäure mit einem Gehalt von 0,6 F Titanylsulfat elektrolysiert, so ist die Stromausbeute bei Stromdichten bis zu 3 mA/cm² 100%ig. Bei Titration von 8—225 mg sechswertigem Uran in etwa 100 ml und bei Zusatz von 10 mg Eisen(II)-ammoniumsulfat ($0{,}25 \cdot 10^{-3}$ m Fe^{II}) und in von Sauerstoff befreiter Lösung liegt der Analysenfehler stets unter 0,1%. Werden Uran und Vanadium im Gemisch titriert, dann wird erst nach Erreichen des ersten Äquivalenzpunkts (und mit 0,35 V) das Eisenammoniumsulfat zugesetzt, so daß zuvor sämtliches V^V zu V^{IV}

reduziert war. In zweiter Stufe mit 0,25 V erfolgen dann die Reduktionen $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ und $U^{VI} \rightarrow U^{IV}$. Bei Mischungsverhältnissen von Uran/Vanadium zwischen 0,1 und 10 liegt der Analysenfehler bei $\pm$ 0,3%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 240—244 (1958). Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA). — [2] Lingane, J. J., u. R. T. Iwamoto: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 465 (1955); vgl. diese Z. **152**, 363 (1956). — [3] Lingane, J. J., u. J. H. Kennedy: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 465 (1956); vgl. diese Z. **157**, 444 (1957).

K. Cruse

Thallium. E. Krejzová, V. Simon und J. Zýka[1] beschreiben ein Verfahren zur *potentiometrischen Bestimmung von dreiwertigem Thallium mit Hydrochinonlösung*[2], das durch die Anwesenheit der Ionen von Cu, Pb, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Mg, W, As auch in mehr als 10fachem Überschuß nicht beeinträchtigt wird. Von Anionen wirken Phosphat, Nitrat und Sulfat nicht störend, während Chlorionen nur bis zur Konzentration 0,01 n zulässig sind und auch dann nur, wenn ihre Menge die Tl-Menge nicht übersteigt. Störend wirken Cd-, Fe-, Sn-, Sb-, Hg-Ionen, Permanganat, Dichromat, ferner schon kleine Mengen Bromid und Jodid. Die zu titrierende Lösung soll 5—20 Gew.-% H_2SO_4 in einem Gesamttitrationsvolumen von höchstens 30 ml enthalten. — *Ausführung.* Als Indicatorelektrode dient ein Platindraht, der nach jeder Titration mit konz. Salpetersäure gründlich gereinigt und dann geglüht werden muß. Die gesätt. Kalomelbezugselektrode ist durch KNO_3-Brücke mit der zu titrierenden Lösung verbunden. Man versetzt die 3 bis 30 mg Tl enthaltende Probelösung mit etwa 5 ml 20%iger Schwefelsäure, verdünnt auf 20 ml und hält nach Zugabe von 0,5 g Ammoniumperoxydisulfat (als Oxydationsmittel für Tl^I) 15—20 min in schwachem Sieden, wobei die Lösung auf etwa 15 ml eindunsten soll. Nach dem Abkühlen titriert man mit 0,01 n Hydrochinonlösung. Die Potentiale stellen sich zunächst befriedigend rasch ein, gegen Ende der Titration muß man aber die Maßlösung tropfenweise zusetzen und vor jeder Potentialablesung etwa 3 min warten. Die Analysenfehler betragen etwa -1%.

[1] Chem. Listy **52**, 936—938 (1958) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR). — [2] Frühere Arbeiten über Reduktionsmethoden mit Hydrochinonmaßlösung: E. Krejzová, V. Simon u. J. Zýka: Chem. Listy **52**, 976 (1958); vgl. diese Z. **165**, 291 (1959).

A. Kurtenacker

Zirkonium neben Hafnium kann nach H. Freund und W. F. Holbrook[1] mit Alizarin S differential-photometrisch bestimmt werden. Voraussetzung für dieses Verfahren ist die genaue Kenntnis der Summe Zirkonium und Hafnium in der Lösung. Sie wird gravimetrisch durch gemeinsame Fällung mit Kupferron und Verglühen der Gesamtfällung zu den Oxyden bestimmt. In einem anderen Teil der Lösung wird dann die Extinktion des Alizarinlackes beider Elemente gemessen und aus einer Eichkurve der Zirkoniumgehalt abgelesen. Bei Annahme gleicher molarer Extinktionskoeffizienten beträgt bei gleichen Einwaagen das Extinktionsverhältnis:

$$\frac{E_{HfO_2}}{E_{ZrO_2}} = \frac{HfO_2}{ZrO_2} = \frac{210{,}5}{123{,}2} = 1{,}709.$$

Man sieht, daß die Extinktion jeder Mischung aus Zirkonium und Hafnium zwischen denen der reinen Komponenten liegen muß. Für die Bestimmung wird nach dem Differentialverfahren gearbeitet, um bei den hier üblichen hohen Extinktionen kleine Differenzen mit möglichst großer Genauigkeit zu messen. Für die Bezugsküvette erweisen sich 2,358 mg Hafniumoxyd in 25 ml als optimale Konzentration. Diese Bezugslösung wird bei den späteren Untersuchungen durch eine rote und

drei rosafarbene Zellophanfolien der Firma Du Pont, die den Innenraum der 1 cm-Küvette auskleiden und durch einen Glaseinsatz (0,896 cm) fest anhaften, ersetzt. Diese Folien haben fast die gleiche Durchlässigkeit bei 530 mμ wie die optimale Hafniumlösung. Zur Aufstellung der Eichkurve werden aus Standardlösungen Eichlösungen hergestellt, die 10, 20, 30, 40 und 50% Zirkoniumoxyd enthalten. Die Summe der Oxyde ist immer konstant. Die erste Reihe enthält in 50 ml perchlorsaurer Lösung (~ 2 m $HClO_4$) 117,9 mg der Oxyde. Von diesen Lösungen werden je 10 ml abpipettiert und auf 100 ml aufgefüllt (23,58 mg/100 ml). Davon pipettiert man wieder 10 ml in einen 25 ml-Meßkolben, fügt 5 ml 1 n Perchlorsäure, 3 ml Reagenslösung (1,25 g Alizarin S in 200 ml verd. Perchlorsäure; p_H ~ 1) und 5 ml Aceton hinzu und füllt zur Marke auf. Die Endlösungen enthalten immer 2,358 mg der Gesamtoxyde in 25 ml. Die Extinktion wird nach 2 Std bei 530 mμ gegen den oben angegebenen Standard gemessen und in Abhängigkeit vom Zirkoniumgehalt aufgetragen. Bei synthetischen Mischungen, die in bekannter Weise aufgeschlossen werden, ergibt sich bei Gehalten von 10,5—34,9% Zirkoniumoxyd eine Standardabweichung von 0,5%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 462—465 (1958). Northwest Electrodedevelopment Lab., U. S. Dptm. Interior, Bur. of Mines, Albany, Ore (USA). H. Specker

Zur Bestimmung der höheren Mangan- und Bleioxyde empfehlen E. Krejzová, V. Simon und J. Zýka[1] an Stelle des teuren jodometrischen Verfahrens die Umsetzung mit einem Überschuß an titrierter Hydrochinonlösung und Rücktitration des unverbrauchten Restes mit Cer(IV)-sulfatlösung in Anwesenheit von Ferroin als Indicator. Hydrochinon wird bei den Umsetzungen zu Chinon oxydiert. Fremdmetalle, die als Verunreinigungen vorhanden sein können (z. B. Eisen- oder Kupfersalze), stören im allgemeinen nicht. — *Ausführung.* Die fein zerteilte Probe, die etwa 60 mg PbO_2, 45 mg MnO_2 oder 40 mg Mn_3O_4 entspricht, wird in einem Titrierkolben mit Schliffstopfen mit 10—20 ml 0,1 n Hydrochinonlösung und 10 ml 2 n Schwefelsäure bzw. im Falle von PbO_2 mit 10 ml 5%iger Essigsäure versetzt. Man gibt dann 5—10 Glaskugeln (Siedekugeln) zu und schüttelt bei verschlossenem Kolben 5—10 min. Nach dieser Zeit sind die Proben vollständig gelöst. Man fügt einige Tropfen Ferroinlösung zu und titriert mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung bis zum Farbumschlag von Rot in Hellblau oder Hellgrün. — Gesamtmetallgehalt der Proben kann komplexometrisch bestimmt werden. Man löst dazu die Probe in Hydroxylaminsulfatlösung, gibt eine gemessene überschüssige Menge an 0,1 m ÄDTA-Lösung, ferner 3—5 ml Ammoniak-Ammoniumchloridpuffer von p_H 10 zu und titriert mit Magnesiumsulfatlösung gegen Eriochromschwarz T als Indicator zurück.

[1] Chem. Listy **52**, 976—978 (1958) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR). — [2]Frühere Mitteilungen über Reduktionsmethoden mit Hydrochinon: L. Mráz, V. Simon u. J. Zýka: Chem. Listy **51**, 1828 (1957); vgl. diese Z. **161**, 441 (1958).

A. Kurtenacker

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Über Störungen, die bei der Bestimmung des Tritiumgehaltes organischer Substanzen mit dem Geiger-Müller-Zähler (Typ Maze) auftreten, berichtet S. Monfeuga[1]. Es werden drei Fehlerquellen beobachtet: 1. Da das Ionisationspotential des Quecksilbers kleiner ist (10,4 eV) als das der organisch gebundenen OH-Gruppe (11,3 eV), kann bei Anwesenheit von Spuren Quecksilberdampf die Reaktion

$Hg + R \cdot OH^+ \rightarrow Hg^+ + R \cdot OH + h\mu$ ablaufen. Die Störung kann durch 20stündiges Evakuieren behoben werden. — 2. Der ähnliche Einfluß, den Spuren von Sauerstoff haben, kann durch Verwendung von spektralreinem Argon umgangen werden. — 3. Durch Zersetzungsprodukte, z. B. von Alkohol, kann die Oberfläche des Zählgeräts verändert werden. Der Normalzustand stellt sich in einigen Tagen wieder ein.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 177—180. Fac. des Sciences, Paris. G. Denk

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Das als Katalysator bei der Verbrennung organischer Substanzen gut brauchbare thermische *Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat*[1] bildet bei der bisherigen Art der Herstellung[2] eine sehr voluminöse Masse, von der etwa 0,8 g die Füllung des Verbrennungsrohres für die Halbmikroanalyse ausmachen. Bei längerem Gebrauch sintert der Katalysator zusammen, verliert dadurch an Wirksamkeit und erschwert das Durchströmen von Gas. Diesem Übelstand kann nach einer neuen Mitteilung von E. Knížáková und J. Körbl[3] abgeholfen werden, indem man die Zersetzung des Silberpermanganats bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen läßt. Man erhitzt das aus Kriställchen ($1 \times 1 \times 3$ mm) bestehende Silberpermanganat in höchstens 2—3 mm dicker Schicht 24 Std im Trockenschrank auf 90—95° C und glüht das zersetzte Produkt anschließend 1—3 Std bei 500° C. Die Zersetzung geht hier ohne Volumenvermehrung vor sich; Form, Aussehen und mechanische Eigenschaften der ursprünglichen Kristalle bleiben erhalten, ein nachträgliches Zusammensintern kann also nicht stattfinden. Die Analysenergebnisse mit dem neuen Katalysator sind ebenso genau wie mit dem bisher verwendeten. Von dem neuen „isothermen" Zersetzungsprodukt werden 2-2,5 g für eine Rohrfüllung benötigt, also etwa 3 mal so viel wie von dem bisherigen. Die neue Rohrfüllung hat demgemäß eine gegenüber der früheren stark vermehrte Absorptionskapazität für Schwefel und Halogene, was einen weiteren Vorzug bildet.

[1] Vgl. u. a. diese Z. **150**, 299 (1956); **153**, 282 (1956); **155**, 430 (1957); **157**, 34 (1957); **161**, 375 (1958); **163**, 202 (1958). — [2] Körbl, J.: Chem. Listy **49**, 858 (1955); vgl. diese Z. **150**, 299 (1956). — [3] Chem. Listy **52**, 750—751 (1958) [Tschechisch]. Akad. Wiss. u. Forsch.-Inst. Pharm.-Biochem. Prag. A. Kurtenacker

Über ein Halbmikro-Kjeldahl-Verfahren zur Untersuchung einiger Halogen- und Sauerstoff-Halogen-Derivate von Pyridin berichten V. B. Fish und Ph. R. Collier[1]. Bei der Anwendung dieses Verfahrens erhält man durch den Zusatz von Zinn zur Aufschlußmischung höhere Stickstoffwerte als bei den in der üblichen Weise ohne Zinn durchgeführten Bestimmungen. Die ermittelten Werte entsprechen nach den Untersuchungen der Verff. den theoretischen Stickstoffwerten oder kommen diesen bis auf einige hundertstel Prozente sehr nahe; sie stimmen mit den nach der Dumas-Methode gewonnenen Analysenergebnissen gut überein. Dieser katalytische Effekt ist von besonderer Bedeutung bei der Bestimmung jodhaltiger Pyridinderivate, die ohne den Zusatz von Zinn zu niedrige Stickstoffwerte liefern.— *Ausführung.* In ein aus reiner Zinnfolie (0,05 mm) selbst hergestelltes Becherchen von 4 mm Durchmesser und etwa 140 mg Gewicht wägt man von der zu untersuchenden Substanz eine Menge ein, die annähernd 1,5 mg Stickstoff enthält. Das Becherchen mit der Analysensubstanz bringt man in einen Kjeldahl-Kolben von 30 ml Inhalt, fügt 1,5 g einer Katalysatormischung und 4 ml konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt den Kolbeninhalt mittels elektrischer Heizung. Die Katalysatormischung wird nach J. O. Cole und C. R. Parks[2] erhalten durch Verreiben von 150 g wasserfreiem Kaliumsulfat, 5 g metallischem Selen und 10 g Quecksilber-

oxyd. Hat der Aufschluß ein farbloses oder klares Aussehen erhalten, so erhitzt man schließlich noch zwei Stunden; stellt dagegen das Untersuchungsmaterial keine schwer aufschließbare Stickstoffverbindung dar, so kann die Aufschlußzeit auf 30—45 min verkürzt werden. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt nach einer bereits früher gegebenen Arbeitsvorschrift[3]. Zur Destillation wird die verbesserte Apparatur nach PREGL-PARNAS-WAGNER vorgeschlagen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 151—152 (1958). Lehigh Univ., Bethlehem, Pa. (USA).— [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 61 (1946). — [3] FISH, V. B.: Analyt. Chemistry **24**, 760 (1952); vgl. diese Z. **139**, 290 (1953). B. SCHÜHLEIN

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Die spektralanalytische Bestimmung von Wasserstoff in Metallen läßt sich nach A. N. ZAIDEL[1] durch Anwendung einer Isotopenaustauschmethode wesentlich verbessern, weil man nicht mehr auf Standardproben zur Aufstellung der Eichkurve angewiesen ist. — Die unter definierten Bedingungen in einem evakuierten Entgasungsgefäß befindliche Metallprobe wird mit einer bekannten Menge Deuterium vermischt, bis zur Gleichgewichtseinstellung Wasserstoff/Deuterium erhitzt und die Gaszusammensetzung spektralanalytisch ermittelt. Für Aluminium, Zink, Titan, Zirkonium, Eisen und verschiedene legierte Stähle werden die erforderlichen Reaktionszeiten und Temperaturen mitgeteilt.

[1] Spectrochimica Acta **10**, 369—376 (1958). Univ., Leningrad (UdSSR). H. GARSCHAGEN

Bei der Sauerstoffbestimmung in Natriummetall nach der Butylbromidmethode[1] läßt sich nach L. E. SMYTHE und H. J. DE BRUIN[2] die Genauigkeit bei der Titration der gebildeten Natronlauge dadurch wesentlich erhöhen, daß man das Natriumoxyd-Butylbromidgemisch mit 90—95%igem Äthanol an Stelle von Wasser aufnimmt. Man erhält in diesem Fall wegen des geringeren Gehaltes der Lösung an dem in Äthanol schwerlöslichen NaBr nicht nur potentiometrisch, sondern auch visuell mit Methylrot als Indicator einen scharfen Titrationsendpunkt.

[1] WHITE, J. C., W. J. ROSS u. R. ROWAN jr.: Analyt. Chemistry **26**, 210 (1954); vgl. diese Z. **144**, 210 (1955). — [2] Analyst (Lond.) **83**, 242—244 (1958). Australian Atomic Energy Commission, Sutherland, N. S. W. (Australien). H. GARSCHAGEN

Zur mikroanalytischen Bestimmung von Blei in Kupferlegierungen beschreibt H. C. J. SAINT[1] ein Verfahren, bei dem Probemengen von 5 mg mit maximal 250 μg Blei unmittelbar in einer modifizierten Benedetti-Pichler-Elektrolysenzelle[2] gelöst werden. Bei Abwesenheit von Mangan und Arsen wird die anodische Abscheidung des Bleis bei 2 V und 80° C vorgenommen, während man bei Gegenwart von Mangan bei 20° C elektrolysiert. Anwesenheit von Arsen bedingt zu hohe Bleiwerte. Einzelheiten bezüglich der genauen mikroanalytischen Arbeitstechnik müssen dem mit 3 schematischen Abbildungen versehenen Original entnommen werden.

[1] Analyst (Lond.) **83**, 88—92 (1958). Imp. Chem. Ind. Ltd., Metals Div., Kynoch Works, Witton, Birmingham (England). — [2] BENEDETTI-PICHLER, A. A.: Micro Technique of Energic Analysis, p. 226. New York: John Wiley & Sons Inc., 1942. H. GARSCHAGEN

Zur Schnellbestimmung von Antimon in Kupferlegierungen empfiehlt E. Mohr[1] folgende *Arbeitsweise.* Von Messing werden 5 g, von allen anderen Kupferlegierungen 3 g in 50 bzw. 30 ml Mischsäure (75 ml Wasser, 25 ml konz. Salpetersäure und 100 ml Schwefelsäure [1 : 1]) unter Erwärmen gelöst. Nach Vertreiben der nitrosen Gase gibt man 7 bzw. 5 ml konz. Ameisensäure (indifferent gegen Permanganat) hinzu und erhitzt bis zum beginnenden Auskristallisieren der Kupfersalze. Man versetzt mit 100 ml Wasser, 10 ml konz. Salzsäure und so viel konz. Ammoniak, daß eine tiefblaue Färbung entsteht. Nach dem Absitzen wird der Niederschlag filtriert, mit heißem Wasser weitgehend kupferfrei gewaschen, mit reichlich Wasser in einen 500 ml-Erlenmeyer gespült und mit 15 ml Salzsäure (1 : 1) gegebenenfalls in der Wärme gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Mangansulfatlösung (200 g Mangansulfat, 400 ml konz. Schwefelsäure und 1000 ml Wasser) wird das Antimon in der Kälte mit Kaliumpermanganat titriert. Bei Gegenwart von viel Eisen (z. B. bei Schwarzkupfer) versetzt man vor der Titration mit etwas Phosphorsäure. — Der Zeitaufwand für eine Analyse beträgt 18 min. Die Abtrennung des Kupfers kann umgangen werden, wenn man den Endpunkt potentiometrisch feststellt. (Zeitaufwand für eine Analyse etwa 10 min). Diese Arbeitsweise ist jedoch bei Gegenwart von viel Zinn (Rotguß, Bronze) nicht zu empfehlen, da man zwecks Vermeidung einer Hydrolyse mehr Salzsäure zugeben muß, wodurch ein Mehrverbrauch an Permanganat bedingt ist.

[1] Chem. Techn. **10**, 34—35 (1958). VEB Berliner Metallhütten- und Halbzeugwerke. H. Garschagen

Zur photometrischen Schnellbestimmung von Chrom in Kupfer-Chromlegierungen empfiehlt H. Wiedmann[1] folgende *Arbeitsweise.* 0,5 g Späne werden in einem 300 ml Quarz-Erlenmeyer-Kolben in 10 ml Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Nach Zugabe von 15 ml Säuregemisch (660 ml Schwefelsäure [1 : 1] + 200 ml Phosphorsäure [D 1,7]) erhitzt man über dem Bunsenbrenner, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen und die Lösung vollkommen klar geworden ist. Nach einigen Sekunden versetzt man mit 20 ml Perchlorsäure (D 1,7) und erhitzt 75 sec (Stoppuhr) über dem Brenner. Nach sofortigem Abkühlen unter fließendem Wasser füllt man in einem 200 ml-Meßkolben zur Marke auf und photometriert (Elko II, Glühlicht, Filter S 47 E, 5 cm Küvette) gegen Wasser. Die Eichkurve wird in analoger Weise mit Kupfer-Chromlegierungen bekannten Gehaltes aufgestellt. — 20 Beleganalysen zeigen bei Chromgehalten von 0,73 und 1,43% eine mittlere Abweichung von $\pm$ 0,02% vom Sollwert.

[1] Metallkunde **49**, 248—249 (1958) München. H. Garschagen

Zur spektrophotometrischen Schnellbestimmung von Nickel in Kupfer-Nickellegierungen benutzen G. R. Sutcliffe und D. M. Peake[1] die Tatsache, daß in salpeter-phosphorsaurer Lösung bei 395 mμ nur Nickel ein Absorptionsmaximum besitzt, während Kupferionen unter gleichen Bedingungen dort praktisch nicht absorbieren. Da bei 490 mμ weder Nickel noch Kupfer absorbieren, wird bei dieser Wellenlänge der Untergrund der Analysen ermittelt. — *Arbeitsweise.* 1 g Probe wird in 10 ml Salpetersäure (1 + 1) und 30 ml Phosphorsäure (D 1,75) gelöst, die Lösung wird auf ein kleines Volumen eingedampft und nach Abkühlen auf etwa 85 ml verdünnt. Nach Zugabe von 2 ml 2 vol-%iger Wasserstoffperoxydlösung kocht man vorsichtig 5 min, füllt die erkaltete Lösung in einem 100 ml-Meßkolben auf und photometriert in 4 cm-Küvetten bei 395 und 490 mμ. — *Eichkurve für Nickelgehalte von* 5—11%. 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10 und 0,11 g reinstes Nickel werden mit soviel reinstem Kupfer versetzt, daß sich jeweils eine Einwaage von 1 g ergibt, die man in einem Gemisch von 10 ml Salpetersäure (1 + 1)

und 30 ml Phosphorsäure (D 1,75) löst und genau so wie die Probe weiterbehandelt. Bei Proben mit mehr Nickel photometriert man gegen eine Bezugslösung von bekanntem Nickelgehalt. — Nach den Beleganalysen lassen sich Nickelmengen von 1,7—30% mit guter Genauigkeit bestimmen.

[1] Analyst (Lond.) **83**, 122—125 (1958). Imp. Chem. Ind. Ltd., Metals Division, Kynoch Works, Witton, Birmingham (England). H. Garschagen

Zur Bestimmung von Sauerstoff in Beryllium nach der Mikro-Vakuumschmelzmethode modifizieren E. Booth und A. Parker[1] ihr früher beschriebenes Verfahren[2] in der Art, daß dem Platinbad Zinn zwecks Erhöhung der Löslichkeit des Berylliums zugesetzt wird. Die so erhaltenen Sauerstoffwerte stehen in guter Übereinstimmung mit den nach chemischen Methoden ermittelten Gehalten.

[1] Analyst (Lond.) **83**, 241—242 (1958). United Kingdom Atomic Energy Authority, Woolwich Outstation Woolwich (England). — [2] Booth, E., F. J. Bryant u. A. Parker: Analyst **82**, 50 (1957); vgl. diese Z. **158**, 370 (1957). H. Garschagen

Über die spektralanalytische Bestimmung von Blei in Reinstzink mit Hilfe der kontrollierten Entladung der „Universal Source Unit[1]" berichtet K. Yasuda[2] in Fortsetzung früherer Arbeiten[1]. Da die Metallprobe als Elektrode verwendet wird, sind Zeitaufwand und Kosten geringer als bei der Lösungsmethode. Der Verbrauch der Zinkelektrode beim Abfunken und die Anhäufung von Zinkoxyd werden untersucht. Zur quantitativen Bleibestimmung werden 3 Arten von Linienpaaren mit und ohne Graphitgegenelektrode nach verschiedenen Methoden überprüft. Bleigehalte von 0,0001% lassen sich mit guter Genauigkeit bestimmen.

[1] Vgl. diese Z. **153**, 55, 138 (1956); **161**, 384 (1958). — [2] Jap. Analyst **6**, 768—774 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Waseda Univ. (Japan). H. Garschagen

Zur polarographischen Bestimmung von Indium in Zinklegierungen geben G. F. Reynolds und H. J. Shalgosky[1] eine direkte Methode mit dem Kathodenstrahlpolarographen[2] an. — *Arbeitsvorschrift.* 10 g Legierung werden in 45 ml 10 n Salzsäure gelöst, zuletzt unter Erwärmen und Zusatz von reinem Wasserstoffperoxyd. Dann wird bis auf 15 ml eingeengt und auf 25 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (3 ml) wird 10 min mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und von — 0,3 V beginnend gegen die Quecksilberbodenanode polarographiert. Aufgenommen wird die Ableitung des Spitzenpolarogrammes. Ausgewertet wird mit Hilfe eines zweiten Polarogramms nach Zugabe von 0,1 ml einer Indium-Standardlösung aus In_2O_3 oder Indiummetall in Salzsäure. Die Auflösung des Polarogramms ist — offenbar wegen der Verwendung der hochkonzentrierten Leitsalzlösung ($\sim$ 6 m $ZnCl_2$) — so gut, daß die Cadmiumstufe noch völlig getrennt ist, selbst wenn es in zehnfacher Menge vorliegt. Bei noch höheren Cadmiumgehalten liegt der Indiumgehalt meist unter 10% dieses Wertes. 1 ppm Indium wird noch erfaßt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 345—349 (1958). Royal Arsenal, Woolwich, England. — [2] Reynolds, G. F., u. H. M. Davis: Analyst **78**, 314 (1953), sowie Davis, H. M., u. J. E. Seaborn: Electronic Eng. **25**, 314 (1953); vgl. diese Z. **141**, 433 (1954). K. Gruse

Bei einer Überprüfung der gebräuchlichen Verfahren zur Bestimmung des Aluminiumoxydgehaltes von Sinteraluminium stellen F. Eisenkolb und K. Müller[1] fest, daß das Chlorwasserstoffverfahren[2] in der von P. Urech, R. Sulzberger und E. Schaad[3] vorgeschlagenen Anordnung die zuverlässigsten Ergeb-

nisse liefert, wenn es auch einen größeren apparativen Aufwand erfordert. Das gasvolumetrische Verfahren scheint zwar wegen seiner Einfachheit und Schnelligkeit für die laufende Betriebskontrolle geeignet, es liefert aber nur bedingt verwertbare Ergebnisse, da es nicht gestattet, den Al_2O_3-Gehalt unmittelbar zu bestimmen. Das Brom-Methanol-Verfahren[4] erwies sich als unbrauchbar, da verdüstes Aluminiumpulver auch nach mehrstündigem Kochen nicht vollständig gelöst werden konnte.

[1] Chem. Techn. **10**, 32—33 (1958). — [2] Jander, G., u. F. Baur: Z. angew. Chem. **40**, 488 (1927). — [3] Chimia **4**, 233 (1950); vgl. diese Z. **134**, 451 (1951/52). — [4] Werner, O.: diese Z. **121**, 385 (1941). H. Garschagen

Über die Bestimmung von Aluminium, Nickel, Kobalt, Kupfer und Eisen in Alnico-Legierungen berichten D. H. Wilkins und L. E. Hibbs[1]. Nach elektrolytischer Entfernung des Kupfers werden die restlichen Metalle als Chloride auf einem stark basischen Anionenaustauscher durch Änderung der Salzsäurekonzentration soweit getrennt, daß eine anschließende chelatometrische Bestimmung möglich ist. — *Arbeitsweise.* 1 g Legierung wird in Königswasser gelöst und zwecks Vertreibung der Salpetersäure zweimal bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Nach Aufnehmen mit 5 ml konz. Salzsäure und 50 ml Wasser wird in einer getrennten Elektrolysenzelle das Kupfer bei 0,5 A abgeschieden. Das Kupfer wird mit 10 ml 20%iger Ammoniumacetatlösung und ausreichend Wasser durch Umpolen des Elektrolysestromes gelöst, mit einem gemessenen Überschuß an 0,01 m Dinatriumäthylendiamintetracetat(ÄDTA)-lösung versetzt und mit einer Standardkupferlösung gegen PAN (= 1-[2-Pyridylazo]-2-naphthol) zurücktitriert. — Das entkupferte Elektrolysat wird nach Zugabe von 3 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung auf 4—5 ml eingedampft und mit 9 m Salzsäure (Polyäthylenspritzflasche!) in eine vorbereitete Austauschersäule (Glassäule von 35 cm Länge und 1 cm ⌀, gefüllt mit Dowex 1 × 4, 100—150 mesh, Chloridform, mit 9 m Salzsäure gewaschen) eingewaschen. Man eluiert zunächst mit 2 Kolonnenvolumina 9 m Salzsäure und dann so lange mit 4 m Salzsäure, bis die durch Kobalt hervorgerufene blaue Bande nur noch etwa 5 cm vom Säulenboden entfernt ist (Fraktion 1: Al + Ni). Anschließend wäscht man mit 4 m Salzsäure das Kobalt (Fraktion 2: Co) und schließlich mit 0,5 m Salzsäure das Eisen (Fraktion 3: Fe) aus der Säule. — Zur Bestimmung von *Nickel* und *Aluminium* wird Fraktion 1 auf etwa 10 ml eingeengt und in einem 250 ml-Meßkolben mit Wasser aufgefüllt. 25 ml der Auffüllung werden mit 10 ml Pufferlösung (p_H 4,8) sowie genügend ÄDTA-Lösung versetzt, und in der Siedehitze die Summe Nickel + Aluminium mit einer 0,03 m Kupferstandardlösung gegen PAN bis zum Farbumschlag Gelb-Purpur titriert. Anschließend fügt man 1 g Ammoniumfluorid zu und titriert das vom Aluminium freigegebene ÄDTA mit der Kupferlösung. Der Nickelgehalt errechnet sich aus der Differenz. — Die *Kobalt* und *Eisen* enthaltenden Fraktionen werden je auf 10 ml eingeengt, zu 250 ml aufgefüllt und aliquote Teile von 25 ml mit ausreichend ÄDTA-Lösung (5—10 ml Überschuß) sowie 10 ml Pufferlösung (p_H 4,8) versetzt und mit Standardkupferlösung unter Verwendung der angegebenen Indikationsmethode zurücktitriert. — Das neue Verfahren, welches nach den Beleganalysen in guter Übereinstimmung mit den gebräuchlichen Methoden steht, soll vor allem den Zeitbedarf der Analyse herabsetzen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 372—375 (1958). General Electric Co., Schenectady N. Y. (USA). H. Garschagen

Zur Kontrolle des Gehaltes an Seltenen Erden in Thorium und Uran, die als Reaktorbrennstoffe verwendet werden sollen, müssen die Verunreinigungen vor der eigentlichen spektrochemischen Analyse angereichert werden. C. Feldman und

J. Y. Ellenburg[1] geben folgende *Analysenvorschrift* an: Ungefähr 20 g der Thoriumprobe, die als Thoriumnitrat-Dodecahydrat vorliegen muß, werden in etwa 45 ml konz. Salpetersäure gelöst und langsam unter starkem Rühren in so viel Diäthyläther oder Di-n-Propyläther gegeben, daß sich ein 11,1 vol-%iges Salpetersäure-Äthergemisch einstellt. Zur Abtrennung der Seltenen Erden werden 2 g Cellulosebrei zu der Lösung gegeben, der ungefähr 3 Std vor der Analyse in einem 11,1 vol-%igem Gemisch von Salpetersäure und Äther eingeweicht und von dem erst unmittelbar vor dem Gebrauch abdekantiert worden ist. Diese Mischung wird 10 min kräftig mit einem preßluftgetriebenen Rührer gerührt (wegen des Äthers keinen Elektrorührer benutzen) und durch ein grobes Glasfilter abgesaugt. Anschließend wird der Brei noch fünfmal mit je 100 ml der Salpetersäure-Äther-Mischung gewaschen. Danach werden die Seltenen Erden mit 100 ml Salpetersäure (p_H 2,0) durch starkes Umrühren aus dem Cellulosebrei eluiert. Die Lösung der Seltenen Erden wird abgesaugt und der p_H-Wert mit Salpetersäure (p_H 2,0) auf 1,0 eingestellt. Danach wird das restliche Thorium mit der gleichen Menge 0,5 m Thenoyltrifluoroacetonlösung in Xylol oder Cerosin extrahiert. Die organische Phase, die alles Thorium, Eisen, Zirkonium und Scandium enthält, wird verworfen. Nachdem der p_H-Wert der wäßrigen Phase auf 4,5 eingestellt worden ist, wird mit einer frischen Menge Thenoyltrifluoroaceton ausgeschüttelt, wobei die Seltenen Erden in die organische Phase gehen. Zum Schluß wird die organische Phase noch 5 min lang mit etwa 15 ml 1 m Salzsäure bei 60° C geschüttelt, so daß die wäßrige Phase ausschließlich alle Seltenen Erden enthält. Im Falle des Urans erfolgt die Abtrennung analog. Hier geht man vom Uranylnitrat-Hexahydrat aus und benutzt eine 4,76 vol-%ige Salpetersäure-Äthermischung statt der 11,1%igen. Die so erhaltenen salzsauren Lösungen der Seltenen Erden werden zur Trockne eingedampft und durch mehrmalige Behandlung mit kleinen Mengen Salpetersäure in Nitrate umgewandelt. Die Nitrate werden in einer kleinen Menge 0,1 n Salpetersäure aufgenommen und 75 μl Zinklösung (10 mg Zn/ml) als spektrochemischer Puffer sowie 100 μl Palladiumlösung (100 μg Pd/ml) als Bezugselement je Milliliter Endlösung zugegeben. Das Endvolumen sowie die Zink- und Palladiumzugaben werden so festgelegt, daß in den 2×20 μl Lösung, die auf beide vorher imprägnierte Graphitelektroden aufgetropft werden, nicht mehr als 10 μg Seltene Erden, und 30 μg Zink sowie 0,4 μg Palladium enthalten sind. Die Elektroden werden mit 2 mm Elektrodenabstand angefunkt, wobei nur Licht aus der Mitte der Funkenstrecke (50%) benutzt wird. Der benutzte Spektrograph erfaßt den Wellenlängenbereich von 3100—4500 Å mit einer Dispersion von $\leqq$ 2,5 Å/mm. Der Funke, eine durch eine Hilfsfunkenstrecke gesteuerte Hochspannungsentladung mit 23 Entladungen/Halbwelle, brennt in einem Gemisch von 20% Argon und 80% Sauerstoff. Wenn alle in der 20 g Probe enthaltenen Seltenen Erden in 1 ml der Endlösung enthalten sind, können bei Auftropfen von 40 μl folgende Konzentrationen erfaßt werden: 0,25—2,5 ppm für Ce (3801,53 Å), Nd (4061,09 Å), Sm (3568,26 Å) und La (3265,67 bzw. 3249,35 Å), 0,04—0,3 ppm für Dy (3531,71 Å), Eu (4129,74 Å) und Gd (3422,47 Å), 0,006—0,05 ppm für Y (3600,73 Å) und Sc (3642,79 Å).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 418—422 (1958). Oak Ridge, Tenn. (USA).

F. Rosendahl

Aluminium und Eisen in technischem Silicium können nach J. Briš[1] mit Ferron (8-Hydroxy-7-jodo-5-chinolinsulfonsäure) nebeneinander spektralphotometrisch bestimmt werden. Grundlage des Verfahrens ist die Messung der Extinktion beider Ferronkomplexe bei 365 und 600 mμ. Bei 365 mμ haben sowohl Eisen als auch Aluminium mit Ferron Absorptionsmaxima, bei 600 mμ absorbiert nur das Eisenferronat. Durch Subtraktion der aus einer Eichkurve bei 600 mμ berechneten zugehörigen Eisenabsorption bei 365 mμ kann der Aluminiumgehalt leicht

berechnet werden; der Eisengehalt wird direkt aus der bei 600 mμ aufgestellten Eichkurve bestimmt. — Zur *Ausführung* der Bestimmung wird das technische Silicium in bekannter Weise gelöst, die Kieselsäure verflüchtigt und die überschüssige Flußsäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt. Man überführt einen aliquoten Teil der Aufschlußlösung in einen 50 ml-Meßkolben, so daß die Endlösung nicht mehr als zusammen 100 μg Eisen und Aluminium enthält. Dann gibt man 10 ml Essigsäure-Acetatpuffer (1 n Essigsäure und 1 n Natriumacetat, p_H 4,9—5,35) und 5 ml einer 0,2%igen wäßrigen Ferronlösung hinzu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und mißt die Extinktion bei 365 und 600 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe. Die Lösungen sind mehrere Stunden stabil. Aus vorher aufgestellten Eichkurven für Eisen bei 600 und 365 mμ und für Aluminium bei 365 mμ werden die Gehalte abgelesen. Kupfer und Zink stören bei höheren Konzentrationen; sie kommen im technischen Silicium aber nicht in diesen Konzentrationen vor. Titan täuscht bei gleichen Mengen einen um 40% höheren Gehalt Aluminium vor; diese erhöhte Extinktion läßt sich durch eine Titanbestimmung mit Tiron berechnen und dann von der gemessenen Extinktion bei 365 mμ abziehen. Für die Al-Bestimmung mit Ferron in Ferrosilicium wird das Eisen vorher durch Extraktion mit Äther aus salzsaurer Lösung entfernt. Die Genauigkeit des Verfahrens entspricht beim Aluminium der Oxinatbestimmung, für Eisen nicht ganz dem o-Phenanthrolinverfahren.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 212—219. Compagnie Pechiney, Saint-Jean-de-Maurienne (Frankreich). H. Specker

Für die polarographische Bestimmung von Blei in Zinnlegierungen geben M. Ariel und P. Enoch[1] je nach Bleigehalt als *Arbeitsvorschrift* an: 100 mg Legierung mit 2—20% Blei werden in 2 ml konz. Salzsäure gelöst unter Zugabe von 2 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd. Durch Erhitzen wird die Oxydation beendet und der H_2O_2-Überschuß verkocht. Nach Zusatz von 20 ml 2 m Natronlauge und von 0,2 ml 0,5%iger Gelatinelösung wird auf 50 ml aufgefüllt und geschüttelt. Die von Luftsauerstoff befreite Lösung wird von —0,6 bis —1,0 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode polarographiert (t = 3,2 sec, m = 2,325 mg sec^{-1}, gemessen bei —0,9 V in 1 m Natronlauge mit 0,01% Gelatine, Hg-Säule 38,3 cm). Die Kupferstufe behindert die Auswertung bei diesen Bleigehalten nicht. Ausgemessen werden die Oscillationsspitzen des Diffusionsstroms, die Stufenhöhen werden mit Eichpolarogrammen an Kupfer-Bleilösungen ausgewertet. — Bei geringen Bleigehalten (0,4—2%) werden 500 mg Legierung mit 2—3 ml konz. Salzsäure und 30%igem Wasserstoffperoxyd gelöst. Nach Zugabe von 20 ml 4 m Natronlauge und Auffüllen auf 50 ml wird gekocht und nach Zugabe einiger Tropfen 0,1 m Kupfer(II)-nitratlösung so lange im Sieden gehalten, bis das Volumen auf 20 ml eingeengt ist. Dann wird das gefällte Kupferoxyd durch einen Glasfiltertiegel entfernt. Das Filtrat wird auf 50 ml aufgefüllt und nach Zugabe von 0,2 ml 0,5%iger Gelatinelösung polarographiert. Beide Wege führen zu auf ± 4% genauen Ergebnissen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 339—344 (1958). Israel Inst. of Technol., Haifa (Israel). K. Cruse

Zur photometrischen Antimonbestimmung in Blei von hohem Reinheitsgrad schlagen Ju. Ju. Lurje und T. V. Zaglodina[1] folgende *Arbeitsweise* vor. 1 g Blei wird in 10 ml Salpetersäure (1 : 3) unter Erwärmen gelöst. Die Salpetersäure wird abgedampft und dann wird zweimal mit 5 ml Salzsäure (3 : 1) abgeraucht. Man nimmt mit 10 ml Salzsäure (3 : 1) auf, erwärmt 5—6 min auf dem Wasserbad und versetzt mit 1—2 Tropfen einer 10%igen Lösung von Zinn(II)-chlorid in Salzsäure (D 1,19). Falls die Lösung nach dem Abkühlen gelb wird, gibt man noch 1 Tropfen

der Zinn(II)-chloridlösung hinzu. Zur erkalteten Lösung gibt man 1 ml einer 1%igen Natriumnitritlösung und läßt etwa 5 min stehen. Dann versetzt man mit 10 ml Wasser sowie mit 1 ml gesättigter Harnstofflösung und füllt mit Wasser auf 75 ml auf. Diese Lösung wird in einem Schütteltrichter mit 13—15 Tropfen 0,2%iger wäßriger Kristallviolettlösung versetzt und mit 7 ml Toluol 1 min ausgeschüttelt. Man mißt die Extinktion der organischen Phase gegen reines Toluol bei 530 mμ. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 10^{-5} % bei 1 g Einwaage.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 133—134 (1958) [Russisch]. Staatl. Inst. Buntmetalle. H. Wunderlich

Zur Bestimmung des nichtgebundenen Sauerstoffs in Zirkoniummetall modifizieren L. Silverman und W. Bradshaw[1] ihre früher[2] veröffentlichte Methode zur Sauerstoffbestimmung in Helium. Die Probe wird in Flußsäure gelöst, der hierbei entweichende molekulare Sauerstoff mit alkalischer Mangan(II)-chloridlösung absorbiert und später in saurer Lösung mit Kaliumjodid umgesetzt. Das freigewordene Jod wird mit o-Xylol ausgeschüttelt und in der beschriebenen Weise[2] bei 495 mμ photometriert. Sauerstoffgehalte von 0,06—0,22% lassen sich mit einer Genauigkeit von ± 0,01% bestimmen. Als ZrO_2 vorliegender Sauerstoff wird bei diesem Verfahren nicht erfaßt. Die genauen Arbeitsbedingungen und die erforderliche Apparatur müssen dem mit 3 Abb. versehenen Original entnommen werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 253—258 (1958). North American Aviation, Inc., Canoga Park, Calif. — [2] Silverman, L., u. W. Bradshaw: Anal. chim. Acta **12**, 526 (1955); vgl. diese Z. **150**, 359 (1956). H. Garschagen

Die photometrische Bestimmung von Vanadium in Legierungen kann nach J. P. McKaveney und H. Freiser[1] durch eine vorhergehende Lösungsmittelextraktion mit Acetylaceton erheblich verbessert werden. Voraussetzung ist die Reduktion zu Vanadium(III) mit Zink; Vanadium(IV) und Vanadium(V)-Verbindungen werden nur ungenügend mit Acetylaceton in Chloroform extrahiert. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst bis zu 1 g der Stahlprobe in 50 ml Salzsäure (1 : 1), dampft auf etwa 25 ml ein, gibt dann 2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd und 10 ml Schwefelsäure (1 : 1) hinzu und raucht bis zur Entwicklung weißer Dämpfe ab. Bei Stählen mit hohem Kohlenstoffgehalt gibt man während des Abrauchens einige Tropfen Flußsäure und Wasserstoffperoxyd zum Aufschluß von Vanadiumcarbiden hinzu. Nach dem Abkühlen wird auf 25 ml verdünnt und die Lösung in einen 300 ml-Rundkolben überführt. Dazu gibt man 1,5 g reinstes Zinkpulver; nach etwa 30 min ist in einer Stickstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre die Reduktion beendet. Dann wird unter Schutzgas in einen 400 ml-Becher übergeführt und unter Eiskühlung mit konz. Ammoniak auf p_H 2 eingestellt. Man spült die kalte Lösung in einen 500 ml-Schütteltrichter (Endvolumen etwa 80 ml) und extrahiert mit 80 ml Acetylaceton-Chloroform (1 : 1). Die Extraktion wird noch einmal mit 10 ml Chloroform wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden auf dem Dampfbad bis zur Trockne eingedampft, dann mit 5 ml konz. Schwefelsäure und 25 ml konz. Salpetersäure versetzt und wieder bis zur Vertreibung der Salpetersäure abgeraucht. Ist noch organische Substanz vorhanden, fügt man bis zur Entfärbung noch tropfenweise Salpetersäure hinzu. Nach dem Abkühlen werden 10 Tropfen Perhydrol zugegeben und die Lösung bis zur Entwicklung von Sauerstoff erwärmt. Man läßt abkühlen, überführt die Lösung in einen 50 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Die Absorption wird bei 460 mμ gegen reines Wasser gemessen. Besonders ist bei der Reduktion darauf zu achten, daß das Eisen quantitativ zu Eisen(II) reduziert wird und damit nicht extrahiert wird. Titan wird teilweise mit-

extrahiert. Diese Störung kann durch Zugabe von Ammoniumfluorid beseitigt werden. Die angegebenen Analysenbeispiele von Edelstählen mit Chrom, Wolfram, Molybdän, Silber und Kobalt sind befriedigend.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 526—529 (1958). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).
H. SPECKER

Zur Bestimmung kleiner Mengen Tantal in Niob extrahiert M. L. THEODORE[1] das Tantal aus einer Lösung der Metallprobe in Fluß- und Salpetersäure nach WERNING u. Mitarb.[2] mit Methylisobutylketon und fällt mit Ammoniak. Bei der anschließenden Rückextraktion des Tantals aus der in Säure gelösten Hydroxydfällung wird nur eine zu vernachlässigende Niobmenge mitextrahiert. Das Tantal läßt sich dann nach der Pyrogallol-Methode[3] photometrisch durch Absorptionsmessung bei 355 mμ bestimmen. Die Genauigkeit beträgt etwa 2%, wenn Tantalgehalte von 0,07—0,3% vorliegen. — *Ausführung.* 2 g der Niob-Probe werden in einer 100 ml-Platinschale mit 3 ml Flußsäure und tropfenweise mit Salpetersäure aus einer Polyäthylenpipette versetzt. Wenn etwa 1 ml Salpetersäure zugetropft worden sind, fügt man nochmals 3 ml Flußsäure zu und verfährt wie oben und so weiter bis die Probe gelöst ist. Man filtriert die Lösung durch ein Filter Nr. 40 mit Hilfe eines Polyäthylentrichters in eine Polyäthylenflasche und versetzt mit so viel Säuren, daß in den entstehenden 100 ml Lösung 7,4 ml Fluß-, 8,3 ml Salz-, 2,7 ml Salpetersäure und 81,6 ml Wasser enthalten sind. Jetzt verfährt man weiter nach den bekannten Extraktions- und Bestimmungsmethoden. — Bei Tantalgehalten über 0,5% muß die Lösung verdünnt werden, bei Tantalgehalten unter 0,05% schmelzt man den Rückstand mit 5 g Kaliumhydrogensulfat, löst in 50 ml heißer wäßriger 15%iger Weinsäurelösung, verdünnt auf 100 ml und setzt 25 ml dieser Lösung zur Bestimmung ein.

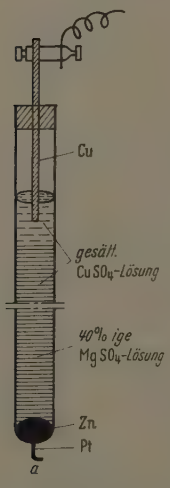


Abb. 1. Kombination von Mikroelektrode und galvanischem Element für amperometrische Titrationen nach BABKO u. VOLKOVA

[1] Analyst. Chemistry **30**, 465—467 (1958). Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa. (USA). — [2] WERING, J. R., K. B. HIGBIE, J. T. GRACE, B. F. SPEECE u. H. L. GILBERT: Ind. Engng. Chem. **46**, 644 (1954). — [3] MARZYS, A. E. O.: Analyst **80**, 194 (1955); vgl. diese Z. **148**, 227 (1955/56). KLAUS BRODERSEN

Für die amperometrische Bestimmung von Molybdän und Wolfram in Gegenwart von Nickel (in Elektrolyten, Legierungen und dergleichen) empfehlen A. K. BABKO und A. I. VOLKOVA[1] ein Verfahren, bei dem die Titration der beiden Elemente mit Bleinitratlösung bei p_H 6,5—7 erfolgt und das Nickel durch Zusatz von Glykokollösung maskiert wird. Elektroden sind die Platinmikroelektrode und die gesätt. Kalomelelektrode. Bei einer angelegten Spannung von 1 V bleibt die Stromstärke bis zum Äquivalenzpunkt sehr klein und praktisch unverändert, um bei Bleiüberschuß scharf linear anzusteigen. — *Ausführung.* An Stelle der üblichen Titrationseinrichtung haben Verff. die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur entwickelt, deren besonderes Kennzeichen das galvanische Element vom Typus JAKOBI-DANIELL (Abb. 1) ist. Das Element liefert die notwendige Potentialdifferenz, und es trägt gleichzeitig die Indicatorelektrode (gebogener Platindraht von 0,5 mm Durchmesser und 2—3 mm Länge). Der Draht ist leitend mit dem Zinkpol des

Elementes und über das Galvanometer mit dem Quecksilber der gesätt. Kalomelelektrode verbunden. Zur Durchführung der Bestimmung versetzt man 1—5 ml Lösung, die 0,015—0,05 g Molybdän oder 0,03—0,20 g Wolfram enthalten, mit 2 ml 20%iger Glykokollösung, fügt 2—4 ml gesättigte Natriumacetatlösung hinzu, stellt durch Zugabe von Essigsäure auf p_H 6,5—7 ein und füllt mit Wasser zu 15 ml auf. Man erwärmt auf 80° C und titriert aus einer Mikrobürette mit Blei(II)-nitratlösung bei einer Spannung von 1 V.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 135—137 (1958) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. (UdSSR). H. WUNDERLICH

Über die Schnellbestimmung von geringen Mengen Blei in Elektrolytmangan und Ferromangan berichten H. GOTÔ und K. HIROKAWA[1]. In Elektrolytmangan kann das Blei durch direkte Dithizonextraktion und anschließendes Photometrieren erfaßt werden, wenn Mangan mit Ammoniumcitrat und andere Schwermetalle mit Kaliumcyanid maskiert werden. Bei der Untersuchung von Ferromangan wird Blei als Dithizonat von Eisen und Mangan abgetrennt, mit verdünnter Salpetersäure wieder in die wäßrige Phase zurückgeführt und anschließend ebenfalls nach der Dithizonmethode bestimmt. Bleigehalte von 0,002—0,05% lassen sich mit guter Genauigkeit innerhalb 25—40 min ermitteln. — An alle verwendeten Reagentien müssen die beim Arbeiten mit Dithizon unerläßlichen höchsten Reinheitsforderungen gestellt werden. — *Arbeitsweise.* Von *Elektrolytmangan* löst man 0,1 g in 5—10 ml Salpetersäure (1 + 1), versetzt mit 10 ml 50%iger Ammoniumcitratlösung (mit Ammoniak auf p_H 9 eingestellt und mit Dithizonlösung [10 mg/100 ml Tetrachlorkohlenstoff] bleifrei geschüttelt) sowie Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Nach Zugabe von 5—10 ml 5%iger Kaliumcyanidlösung und 3 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung (20 g Hydroxylaminhydrochlorid werden nach Lösen in etwa 60 ml Wasser mit Ammoniak auf p_H 9,5 eingestellt, mit Dithizonlösung bleifrei geschüttelt, Salzsäure bis etwa p_H 2 zugegeben, überschüssiges Dithizon mit Tetrachlorkohlenstoff entfernt und mit Wasser zu 100 ml verdünnt) erhitzt man zum Sieden und überführt die erkaltete Lösung in einen Scheidetrichter. Man stellt mit Ammoniak auf p_H 9,5—11 ein und schüttelt mit Portionen von je 3—5 ml Dithizonlösung bis zur bleibenden Grünfärbung aus. Die vereinigten Extrakte werden sofort mit 10 ml 0,5%iger Kaliumcyanidlösung geschüttelt. Das Ausschütteln wird wiederholt, bis die wäßrige Schicht farblos bleibt. Nach Waschen mit etwa 5 ml Wasser füllt man die organische Phase in einem Meßkolben (z. B. 50 ml) mit Tetrachlorkohlenstoff auf und photometriert innerhalb 30 min bei 520 mμ unter Berücksichtigung eines Reagentienblindwertes. — *Ferromangan.* 0,05—0,1 g werden in 5—10 ml Salpetersäure (1 + 1) gelöst, nach Verkochen der Stickoxyde mit 10 ml Ammoniumcitratlösung sowie Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt und 2—3 min gekocht. Die abgekühlte, mit Ammoniak auf p_H 9,5 eingestellte Lösung wird solange mit je 3—5 ml Dithizon ausgeschüttelt, bis die Dithizonlösung grün bleibt. Die vereinigten Dithizonauszüge werden 2mal einige Minuten mit je 10 ml Salpetersäure (1 + 100) geschüttelt, wobei Blei (gemeinsam mit Zink) wieder in die wäßrige Phase geht. Nach Ausschütteln von Resten Dithizon mit etwas Tetrachlorkohlenstoff wird die wäßrige Schicht mit Ammoniak auf p_H 9,5 gebracht, mit 5—10 ml 5%iger Kaliumcyanidlösung sowie 3 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt, nach 10—15 min mit Dithizonlösung extrahiert und wie Elektrolytmangan weiterverarbeitet. — *Eichkurve.* 2—25 μg Blei (Standardbleinitratlösung: 1 ml = 2 μg Pb) werden im Scheidetrichter mit Ammoniak und Ammoniumcitrat auf p_H 9,5 eingestellt und quantitativ mit 3—5 ml Portionen Dithizonlösung extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden 2mal mit 10 ml 0,5%iger Kaliumcyanidlösung, anschließend mit 5 ml Wasser ausgewaschen, in einem Meßkolben mit

Tetrachlorkohlenstoff aufgefüllt und bei 520 mμ in einer 1 cm-Küvette photometriert.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **10**, 11—19 (1958). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. H. Garschagen

Bei der Reinheitsprüfung von metallischem Nickel untersucht S. Yokosuka[1] in Fortsetzung laufender Arbeiten den Grund für die anormale Abscheidung bei der Elektrolyse ammoniakalischer Nickellösungen. Es werden experimentell ermittelte Elektrolysebedingungen angegeben, bei denen die elektrolytische Bestimmung des Nickels ohne diese störenden Mitabscheidungen möglich ist. — Weiter überprüft der Verf. das Verhalten der Begleitelemente Cu, Pb, Bi, Sb, As, Sn, Cd, Fe, Al, Cr, Mn, Zn und Mg bei der Elektrolyse und untersucht Verfahren zur Abtrennung und Bestimmung dieser Elemente.

[1] Jap. Analyst **6**, 753—761 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Bessi Mine Office, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. H. Garschagen

Zur Bestimmung kleinster Chromgehalte in Elektronen-Nickel eignet sich nach C. L. Luke[1] die Diphenylcarbazidmethode, wenn man Kupfer als Dithizonkomplex entfernt, nach Überführung des Chroms in die 6wertige Stufe die Hauptmenge Nickel als Nickelamminperchlorat entfernt und im Filtrat die Anfärbung des Chroms vornimmt. — *Eichkurve.* Je 0, 4,0, 8,0 und 12,0 ml einer Standard-Kaliumbichromatlösung (0,283 g $K_2Cr_2O_7$/1000 ml; 1 ml = 10 μg Cr) werden mit 3 Tropfen 6%iger schwefliger Säure unter Umschütteln reduziert, mit 5 ml farbloser Salpetersäure und Wasser zu 55 ml versetzt und im Scheidetrichter mit 35 ml 0,1%iger Dithizonlösung in Chloroform 30 sec kräftig geschüttelt. Nach 1 min verwirft man die untere Schicht, spült die Wandungen mit 10 ml Chloroform, schüttelt die wäßrige Phase nochmals 10 sec mit 15 ml Chloroform und versetzt nach der Phasentrennung den wäßrigen Anteil in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 0,5 ml Schwefelsäre (1 + 1) sowie 10 ml 70%iger Perchlorsäure. Man erhitzt bis zum Entweichen von Perchlorsäuredämpfen, läßt etwas erkalten und kocht nach Zugabe von 50 ml Wasser, 1 Tropfen 1%iger Kaliumpermanganatlösung sowie 1 Tropfen 1%iger Mangan(II)-sulfatlösung vorsichtig 3 min lang. Nach Abkühlen auf 70° C gibt man 25 ml Ammoniak zu, kühlt im Eisbad auf 20° C ab, filtriert in einen 100 ml-Meßkolben und füllt nach dem Auswaschen zur Marke auf. Einen aliquoten Teil von 25 ml neutralisiert man nach Verdünnen mit 50 ml Wasser unter Verwendung eines kleinen Stückchens Kongorotpapiers gerade mit Schwefelsäure (1 + 1), überführt nach sofortigem Entfernen des Indicatorpapiers in einen 100 ml-Meßkolben und kühlt unter fließendem Wasser ab. Nach Zugabe von 5 ml Schwefelsäure (1 + 9) sowie 1 ml 1%iger methanolischer Diphenylcarbazidlösung wird aufgefüllt und nach 1 min bei 540 mμ in einer 5 cm-Küvette gegen Wasser photometriert. — *Behandlung der Proben.* 0,500 g werden mit 10 ml Salpetersäure (1 + 1) und — bei Abwesenheit von Wolfram — 1 Tropfen 48%iger Flußsäure in der Wärme gelöst und bis zur Vertreibung der nitrosen Gase gekocht. Die erkaltete Lösung wird mit 45 ml Wasser verdünnt, von ausgefallener Wolframsäure abfiltriert und in der beschriebenen Weise solange mit Dithizon extrahiert, bis die Chloroformschicht grün bleibt. Auch die weitere Arbeitsweise ist analog wie bei Aufstellung der Eichkurve; der Niederschlag wird auf einem kleinen Büchner-Trichter abgesaugt. Ein Reagentienblindwert muß mitangesetzt werden. — Nach den Beleganalysen ist das Verfahren zur Bestimmung von Chromgehalten von 0,0002—0,02% gut geeignet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 359—361 (1958). Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA). H. Garschagen

Um Mikromengen Platin, Ruthenium und Osmium in ihren schwer aufschließbaren Legierungen zu bestimmen, haben A. D. Westland und F. E. Beamish[1] das bereits früher verwendete Aufschlußverfahren mit Chlor[2] verbessert. Die besonders leicht flüchtigen Osmiumverbindungen werden in einer Vorlage zurückgehalten, die durch ständiges Durchleiten von SO_2 mit diesem Gas gesättigt gehalten wird. Die Metallprobe wird vor dem Erhitzen im Chlorstrom mit Kochsalz bedeckt. Platin- und Rutheniumchloride sublimieren leicht und scheiden sich nahe der heißesten Zone der Röhre unter Bildung unlöslicher Modifikationen ab. Um dies zu verhindern, werden die Innenteile des Rohrendes am Ofenausgang und -eingang mit einem Kochsalzüberzug versehen, indem man etwas Kochsalz schmelzt und das Rohr mehrmals dreht. Der Aufschluß erfolgt bei 700—720° C in einem Chlorstrom von 1—3 ml/min. Das erste Absorptionsgefäß wird mit 10 ml Wasser beschickt. Es enthält ein Einleitungsrohr, durch das ständig SO_2 mit der Geschwindigkeit von 5 ml/min strömt, so daß jederzeit ein SO_2-Überschuß gegenüber dem Chlor vorhanden ist. Die weiteren 2 Absorptionsgefäße enthalten eine Füllung von konz. Salzsäure in etwa 3 cm Höhe. Nach beendetem Aufschluß löst man alles in verdünnter Salzsäure und bestimmt Osmium und Ruthenium photometrisch wie früher beschrieben[3], Platin ebenfalls photometrisch nach dem Zinn(II)-chloridverfahren.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 414—418 (1958). Univ. Toronto, Ontario (Kanada). — [2] Hill, M. A., u. F. E. Beamish: Analyt. Chemistry **22**, 590 (1950); vgl. diese Z. **133**, 452 (1951). — [3] Westland, A. D., u. F. E. Beamish: Analyt. Chemistry **26**, 739 (1954); vgl. diese Z. **151**, 291 (1956). Klaus Brodersen

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Über die polarographische Bestimmung einiger Arzneimittel berichtet I. Wilczyńska[1]. Zur Durchführung der Bestimmungen dient ein selbstregistrierender Polarograph mit Quecksilbertropfelektrode ($t = 3$ sec) und der gesätt. Kalomelelektrode als Anode. Entlüftet wird mit Wasserstoff. Die Messungen erfolgen bei 25° C. — *Die Bestimmung von Formaldehyd* (2,4—4,3 mg-%) *in Urotropinlösungen*, die außerdem Coffeinsalicylat (4%) und Natriumsalicylat (16%) enthalten können (Präparat „Hemthysal"), gelingt in 0,1 n Kalilauge als Grundelektrolyt ($E_{1/2}$ = — 1,63 V). — *Bestimmung von Ameisensäure* in Ampullenlösungen, die etwa 0,01% der Säure enthalten: Man versetzt 0,2 ml der Lösung mit einem Überschuß an Zinkoxyd, erhitzt 10 min auf dem Wasserbad, gibt einige Milliliter Wasser zu und filtriert die entstandene Zinkformiatlösung von dem ungelöst gebliebenen Zinkoxyd ab. Nach Zugabe von 5 ml 2 n KCl-Lösung füllt man mit Wasser auf 10 ml auf und polarographiert. Parallel werden Proben mit bekanntem Ameisensäuregehalt gleichartig untersucht. Die Auswertung erfolgt auf Grund der Höhen der Zinkstufen. — *Die Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid* kann in der Verbindung mit Vanillin (Präparat „Ftiwazid") und mit dem Natriumsalz von p-Aminosalicylsäure (Präparat „Dispashin") durch Polarographie in 1 n KCl-0,1 n Salzsäure und Messung der Stufenhöhe bei ungefähr — 0,8 V erfolgen. — *Zur Bestimmung von Nicotinsäurediphenyläthylamid* („Lyspamine") neben Amidopyrin und Coffein (Präparat „Adysmen") polarographiert man den alkoholischen Extrakt in einer Grundlösung von 0,08 n LiCl-LiOH-2,4%C_2H_5OH ($E_{1/2}$ = — 0,55 V). — *Salicylazosulfanilamidopyridin* gibt in reinen Präparaten mit 84 bis 98% Gehalt („Salazopyrin") in 0,1 n KOH-Lösung eine gut ausgebildete Stufe bei etwas mehr als — 0,7 V. In Anwesenheit von Verunreinigungen ist die Stufe schwierig auszumessen. — *Chrysoidin* (2,4-Diaminoazobenzol), das manchmal in

kleinen Mengen in zusammengesetzten pharmazeutischen Zubereitungen vorkommt, gibt in der Grundlösung 1 n NH_4OH-1 n NH_4Cl eine gut ausgebildete Stufe ($E_{1/2} = -1{,}42$ V). — *Pteroyltriglutaminsäure* („Teropterin") verhält sich bei der Polarographie ähnlich wie Folsäure (Pteroylglutaminsäure)[2]. Beide geben bei p_H 9—9,5 in 1%iger Tetramethylammoniumhydroxydlösung zwei polarographische Stufen; die Halbstufenpotentiale der ersten Verbindung sind nur wenig positiver als die der Folsäure.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 2—3, 106—111 (1956) [Polnisch]. Chem. Inst. u. Arzneimittelinst. Warschau (Polen). — [2] Duncan, J. B., u. J. E. Christian: J. Amer. pharm. Assoc. **1948**, 507. — Mader, W. J., u. H. A. Frediani: Analyt. Chemistry **20**, 1199 (1948). A. Kurtenacker

Über die Verwendung von ÄDTA (Äthylendiamintetraessigsäure) in der Pharmazie und Medizin berichtet F. Wendt[1] in einem Sammelreferat an Hand von 125 Literaturhinweisen. Zu den analytisch-chemischen Anwendungen gehören die Bestimmungen von Ca, Mg, Ba, Zn, Cd, Hg, Phosphat, Na, K, Zucker und verschiedenen Arzneimitteln. Einen breiten Raum nehmen auch die Anwendungen von ÄDTA in der Therapie und Technologie ein.

[1] Mitt. dtsch. pharmaz. Ges. u. pharmaz. Ges. i. d. DDR (Arch. Pharmaz. **291**, H. 3) **28**, 33—43 (1958). Med. Pharmaz. Abt., E. Merck AG, Darmstadt.
H. Zimmer

Zur Bestimmung der Acetylgruppe in Arzneimitteln verwendet Pinguet[1] die Umsetzung mit Äthanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure. Das gebildete Äthylacetat wird abdestilliert und in der Vorlage titriert. — *Bestimmung von Aspirin.* Man versetzt 1 g der Probe mit 100 ml 96grädigem Äthanol und 5 ml konz. Schwefelsäure und destilliert unter Einschaltung einer Kolonne nach Vigreux von 45 cm Länge, wobei man im eben siedenden Wasserbad erhitzt. Die Destillationszeit beträgt bei Aspirin (Heroin, Acetylcholin) 1 Std, bei N-haltigen Stoffen (Salophen) mindestens 4 Std. Das Destillat wird in 15 ml alkoholischer 1 n (oder 0,1 n) Kalilauge unter Eiskühlung aufgefangen. Diese Lösung wird anschließend $^1/_2$ Std am Rückflußkühler gekocht. Unter gleichen Bedingungen werden 15 ml 1 n (0,1 n) Lauge behandelt und beide mit 1 n (0,1 n) Schwefelsäure unter Verwendung von Phenolphtalein als Indicator titriert. — Bei Tabletten müssen die Wirkstoffe zuvor mit Alkohol extrahiert werden. Durch Zusatz von Silbersulfat werden die störenden Halogeneinflüsse ausgeschaltet. Bei Phenacetin werden selbst bei 4stündiger Destillation nur 90% wiedergefunden. Das Verfahren hat sich bei der Untersuchung folgender Arzneimittel bewährt: *Aspirin, Acetylorthocresotinsäure, Heroin, Acetylcholin, Salophen.* Die in Tabletten und sonstigen Zubereitungen vorhandenen acetylfreien Begleitstoffe stören nicht. Für die Untersuchung von Gemischen von Salophen und Aspirin bzw. Phenacetin werden besondere Arbeitsvorschriften gegeben.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 114—119 (1958). Nat.-Lab. f. d. Arzneimittelkontrolle, Paris (Frankreich). B. Rossmann

Zur Santoninbestimmung in verschiedenen Teilen der Artemisia martima L., wurde von G. Dušinský und M. Tyllová[1] eine Methode ausgearbeitet, die sich der Extraktion, der papierchromatographischen Trennung von Begleitstoffen und der Polarographie des Eluats bedient. — *Ausführung.* Man befeuchtet 5 g des während trocknen Wetters gesammelten, bei Raumtemperatur getrockneten und fein zerkleinerten Pflanzenmaterials mit 4 ml 10%igem Ammoniak und extrahiert im Soxhlet-Apparat 12 Std mit 90 ml Benzol. Aus dem Extrakt destilliert man das Benzol ab, trocknet den Rückstand mit trockner Luft, versetzt ihn mit 55 ml 5%iger Bariumhydroxydlösung und erwärmt 25 min lang auf dem Wasserbad auf

70° C. Man filtriert nach dem Auskühlen, wäscht mit dest. Wasser und macht das Filtrat mit 10%iger Salzsäure kongosauer. Nun erwärmt man es 25 min auf dem Wasserbad bei 60—70° C und schüttelt nach dem Auskühlen einmal mit 25, dreimal mit 20, dann mit 15 und 10 ml Chloroform aus. Die vereinigten Extrakte konzentriert man und ergänzt sie genau zu 10 ml. Von dieser Lösung bringt man je nach Qualität der Droge, 0,02—0,1 ml (50—200 μg Santonin) auf die Startlinie eines Whatman-Papierstreifens Nr. 1 (2×30 cm) auf, trocknet und entwickelt mit einem Gemisch von Petroläther-Benzol-Chloroform (5:4:1), das man mit konz. Ammoniak sättigt und nach Abtrennung der Ammoniakschicht noch mit 2 Vol. Methanol versetzt. Man chromatographiert absteigend 45—60 min (Laufstrecke 12 cm). Durch Vergleich mit reinem Santonin und seinem Nachweis durch Besprühen mit Natriummethylat (12,7 g Na in 87 g Methanol) und Erwärmen der Papierstreifen (Rotfärbung) wird ein R_f-Wert von 0,90 ermittelt, während gelb gefärbte Ballaststoffe in der Nähe der Startlinie zurückbleiben. Es lassen sich so noch 50 μg Santonin nachweisen. — Zur *polarographischen Bestimmung*, bei der noch 20 μg erfaßt werden, zerschneidet man, dem R_f-Wert entsprechend, den Papierstreifen bis zu 2,5 cm von der Lösungsmittelfront entfernt in 2×2 mm kleine Schnitzel, die im Reagensglas mit 1,5 ml Eisessig eluiert werden. Die Elution ist binnen 20 min vollständig. Nach Zugabe von 10,5 ml dest. Wasser läßt man 15 min lang Stickstoff durchströmen und polarographiert von −0,4 V an (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Santoninstandardlösung in Eisessig, von der 1,5 ml mit 10,5 ml Wasser verdünnt werden. Die besten Werte geben Lösungen, die 50—300 μg Santonin enthalten.

[1] Chem. Zvesti 12, 102—107 (1958) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Staatsinst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR). H. Freytag

Über die Identifizierung und Bestimmung von 4 quaternären Ammoniumbasen mittels UV-Absorptionsspektren berichten M. Pernarowski und L. G. Chatten[1].

Tabelle

	Maxima	Minima	Schultern	optimale Konzentration mg/ml	Molarer Extinktions-Koeffizient	Gefunden in bekannten Lösungen
1-Hexadecylpyridiniumchlorid (Ceepryn; Cetylpyridiumchlorid)	259	—	254—255 264—265	0,04	4280±0,7%	100,4%
p-Diisobutyl-phenoxy-äthoxy-äthyl-dimethylbenzylammonium-chlorid (Phemerol; Benzethoniumchlorid; Phenerid; Hyamin 1622)	269,5 264 275	265 272	257—259 280—281	0,15	1430±0,6%	100,0%
β-Phenoxy-äthyl-dimethyl-dodecylammoniumbromid (Bradosol)	268,5 274,5	272,5	263—264	0,20	1285±1,5%	101,0%
Isododecyl-acetamido-dimethyl-benzylammoniumchlorid (Nopcocide K)	263 257,5 269	260 267	252—253	0,50	425±1,9%	99,1%

Für 4 häufig in der Pharmazie und Lebensmittelchemie benutzte Verbindungen ermitteln Verff. die UV-Absorptionsspektren und damit zusammenhängende Konstanten. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle ersichtlich. Die an reinen Lösungen angestellten Untersuchungen lassen sich unter gewissen Bedingungen auch auf käufliche Präparate übertragen, die die untersuchten Verbindungen enthalten. Beigesetzte Farbstoffe und Alkohol können stören. Durch entsprechend angesetzte Blindwerte (+ Farbstoff bzw. Alkohol, bei dem neue Maxima auftreten) läßt sich der Fehler verringern. Die beste Bestimmungsmethode ist aber die Extraktion der quaternären Ammoniumbasen in nichtwäßrige Lösungsmittel und anschließende Titration mit Perchlorsäure in Dioxan, wenn auch nur etwa 95% der zu bestimmenden Stoffe bei Anwendung der üblichen Technik extrahiert werden.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 211—214 (1958). Food a. Drug Directorate, Ottawa, Ont. (Kanada). E. Müller, Würzburg

Die herzwirksamen Glykoside Digitoxin, Strophanthin und Ouabain (g-Strophanthin) lassen sich nach M. Akatsuka[1] mit 3,5-*Dinitrobenzolsulfonsäure* in alkalischer Lösung colorimetrisch bestimmen, indem man zu 4 ml der methanolischen Glykosidlösung (unter 10 mg-%) je 0,5 ml einer 2%igen wäßrigen Kalium-3,5-dinitrobenzolsulfonatlösung und 5%igen Kalilauge zugibt. Nach 10 min liest man die Extinktion bei 530 mμ im photoelektrischen Colorimeter ab.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 62—64 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass.) Univ. Kumamoto (Japan). B. Rossmann

Die Unterscheidung einiger Arten von Fingerhutblättern führt K. Rada[1] auf Grund der unterschiedlichen Glykosidzusammensetzung mit Hilfe der Rundfilterchromatographie durch. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die nachstehend genannten 5 Fingerhutarten: Digitalis purpurea, Digitalis ambigua, Digitalis lanata, Digitalis ferruginea und Digitalis thapsi. Für die Auftrennung der Glykosidkomplexe wird die von K. H. Boltze und G. Wendschuh[2] angewandte Methode empfohlen, die einfach und schnell durchzuführen ist. Als chromatographische Kammer dienen 2 Uhrgläser (⌀ 13—18 cm), zwischen deren geschliffene Ränder das Rundfilter eingelegt wird. Das Lösungsmittel wird aus dem auf den Boden des unteren Uhrglases gestellten Schälchen mit Hilfe eines Dochtes zur Mitte des Filters befördert. — *Arbeitsweise.* Die zu untersuchende gelöste Substanz oder ein Drogenextrakt, der durch Ausziehen mit Wasser und anschließende Extraktion der wäßrigen Lösung mit Chloroform (das Chloroform wird verdampft, der Rückstand in etwas Äthanol gelöst) hergestellt wird, wird auf den Mittelpunkt eines mit einem Gemisch aus Formamid und Aceton (3 : 7) imprägnierten Rundfilters (Whatman Nr. 1) aufgetragen und unter Verwendung von mit Formamid gesättigtem Xylol-Methyläthylketongemisch (1 : 1) als beweglicher Phase entwickelt. Zum Nachweis der einzelnen Zonen werden die Chromatogramme mit einer 25%igen Lösung von Antimon(III)-chlorid in Chloroform besprüht, auf 110° C erhitzt und im UV-Licht ausgewertet. Auf Grund der erhaltenen R_f-Werte und der Fluorescenz im UV-Licht können die einzelnen Digitalisarten voneinander unterschieden werden. Die erzielten Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengefaßt. Die Methode kann auch zur Untersuchung einer Mischung pulverisierter Blätter, sofern sie Blätter von Digitalis purpurea neben Blättern von Digitalis lanata bzw. Digitalis ferruginea enthält, angewendet werden.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **97**, 163—167 (1958). Inst. Pharmakognosie, Pharmaz. Fak. Brno (Brünn) (ČSR). — [2] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **95**, 96 (1956); vgl. diese Z. **154**, 450 (1957). K. Machner

Über die Bestimmung von Phenylsemicarbazid (PSC), Phenyldimethylpyrazolon (PDP), Dimethylamino-PDP (DMP), Coffein (C) und Phenacetin (Ph) in Antineuralgie-Tabletten berichten C. Stainier und C. Lapière[1]. — *Ausführung. PSC.* Man schüttelt die etwa 200 mg PSC entsprechende Menge Analysensubstanz (E) 1 Std lang mit 50 ml Schwefelkohlenstoff, filtriert, wäscht das Ungelöste 5mal mit je 5 ml CS_2 und löst den Rückstand in 16 g Alkohol. 4 g dieser Lösung dampft man zur Trockne ein und bestimmt das Gewicht des Rückstandes (r). Weitere 8 g der Äthanollösung versetzt man mit 1 g kristallisiertem Natriumacetat, fügt 25 ml 0,1n Jodlösung zu, gibt nach 10 min 25 ml 0,1n Thiosulfatlösung zu und titriert deren Überschuß mit 0,1n Jodlösung (p). Der Prozentgehalt an DMP ergibt sich aus der Gleichung $\%DMP = p \cdot 16 \cdot 100/(8\text{-}2r) \cdot E$. — *DMP.* Man dampft die vorher erhaltene CS_2-Lösung ab und löst den Rückstand in 50 ml Wasser. 5 ml dieser Lösung verdünnt man in einem 500 ml-Erlenmeyer auf 350 ml, fügt 25 ml 0,1n Natronlauge und daraufhin möglichst rasch 25 ml 0,1n Kaliumpermanganatlösung zu. Dann versetzt man mit 2 g Kaliumjodid und mit 10 ml 50%iger Schwefelsäure und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1n Thiosulfatlösung zurück. — *PDP.* Man extrahiert etwa 1 g des Analysenmateriales mit CS_2, verdampft diesen Auszug zur Trockne, nimmt den Rückstand in 5—10 ml heißem Wasser auf und versetzt die zum Sieden erhitzte Lösung mit 25 ml Cadmiumsulfocyanatlösung, die durch Lösen von 2 g $CdCl_2$ und 65 g NH_4SCN in Wasser zu 100 ml hergestellt wird. Nach dem Neutralisieren mit 1 n Natronlauge läßt man 2 Std lang stehen, ergänzt das Volumen des Ansatzes auf 50 ml, filtriert und versetzt 25 ml des Filtrates mit 2—3 ml 10%iger Natronlauge. Man schüttelt diese Lösung 5mal mit 25 ml Methylenchlorid aus und dampft die vereinigten organischen Auszüge nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in 20 ml Wasser. 10 ml dieser Lösung versetzt man mit 2 g Natriumacetat und 20 ml 0,1n Jodlösung, gibt nach 20 min 25 ml Alkohol zu und titriert den Jodüberschuß mit 0,1n Thiosulfatlösung zurück. — *Coffein.* Man schüttelt die aus 4 Tabletten bestehende Einwaage 1 Std mit 80 ml CCl_4, filtriert, wäscht den Rückstand 5mal mit je 5 ml CCl_4, dampft dieses ab und nimmt den Rückstand in 40 ml Wasser auf. Nach dem Filtrieren versetzt man 30 ml des Filtrates mit 15 Tropfen Salzsäure und 25 ml Nessler-Reagens A (Codex français). Dann füllt man mit verdünntem Nessler-Reagens (5 ml Reagens, 1 Tr. Salzsäure, 95 ml Wasser) auf 125 ml auf. Nach 2stündigem Stehen filtriert man, versetzt 110 ml des Filtrates mit 1 ml konz. Salzsäure und fällt das Hg durch Einleiten von H_2S. Filtrat und Waschwässer der HgS-Fällung engt man auf dem Wasserbad auf ein geringes Volumen ein, schüttelt das Konzentrat mit Chloroform aus, dampft dieses nach dem Trocknen ab und wägt den 30 min bei 100°C getrockneten Rückstand. — *Phenacetin.* Man schüttelt das etwa 600 mg Ph entsprechende Analysenmaterial mit 10 ml Ph-gesättigtem Wasser, gibt die Anschüttelung auf ein Glassinterfilter, wäscht 3mal mit 5 ml Ph-gesättigtem Wasser, dann 3mal mit je 2 ml Eiswasser und extrahiert den getrockneten Filterrückstand mit Äther, den man zur Trockne eindampft.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 85—94 (1958). Inst. Pharmac., Univ. Liège (Belgien). K. Söllner

Alkaloide. H. Thies und C. H. Sorgenfrey[1] berichten über *die spektrophotometrische Bestimmung von Alkaloiden im UV-Spektralbereich bei* 253,7 *mμ.* Eine große Anzahl der therapeutisch gebrauchten Alkaloide zeigen bei der genannten Wellenlänge in 0,02 n Salzsäure eine starke Lichtabsorption, die in den gewählten geringen Konzentrationen von etwa 0,5 mmol dem Beer-Lambert-Gesetz gehorcht. Die Arbeit enthält die UV-Absorptionskurven von 17 Alkaloiden und eine Tabelle mit den von Verff. ermittelten molaren Extinktionskoeffizienten und anderen

Konstanten der gleichen Alkaloide. Bei Anwendung des Verfahrens ist es möglich, die quantitative Bestimmung solch geringer Alkaloidmengen durchzuführen, die mit anderen Methoden nicht mehr erfaßt werden können.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291**, 68—76 (1958). Inst. Pharmaz. Lebensmittelchem., Univ. München. K. Söllner

J. Reichelt[1] empfiehlt den *Zusatz von Ammoniumformiat zu Formamid bei der papierchromatographischen Entwicklung von Alkaloiden.* Man verwendet zum Imprägnieren der Papiere im Vakuum destilliertes Formamid, das erforderlichenfalls durch Ausblasen mit Stickstoff von Ammoniak befreit wurde und folgende Konstanten aufweisen muß: n_D^{20} 1,4475—1,4478, D_4^{20} 1,1343—1,1347, p_H der 50%igen wäßrigen Lösung 7,2—7,3 und löst in diesem 8% g/v Ammoniumformiat. Vor dem Tränken der Papiere mischt man das so vorbereitete Formamid frisch mit der gleichen Menge Methanol. Entwickelt man mit Chloroform oder Benzol oder Mischungen von Lösungsmitteln als mobiler Phase, so entstehen gut ausgebildete Alkaloidflecken ohne Schwanzbildung. Das Original enthält die R_f-Werte von 61 auf die angeführte Weise chromatographierten organischen Basen.

[1] Pharmazie **13**, 24—27 (1958). Forsch.-Inst. Heilpflanzen, Prag und Kreisapothekerleitung Bratislava (Preßburg) (ČSR). K. Söllner

J. Reichelt und M. Šaršúnová[1] beschreiben die *papierchromatographische Identifizierung galenischer Präparate aus alkaloidhaltigen Drogen. — Arbeitsweise.* Man trägt auf den Startpunkt eines Streifens von Whatman-Papier Nr. 1 soviel von dem galenischen Präparat auf, daß die Menge des in diesem enthaltenen Hauptalkaloides 25—100 µg beträgt, und entwickelt nach bekannten Verfahren absteigend bei einer Temperatur von 18 ± 2°C. Als Lösungsmittelsysteme benutzt man I. n-Butanol-Eisessig-Wasser (5 : 1 : 5); II. Formamid mit 8% Ammoniumformiat: Chloroform; III. Formamid (wie oben): Chloroform + Toluol (2 + 3). Die Secale-Alkaloide lassen sich mit der Kombination IV. aus Formamid (wie oben) und Benzol entwickeln, wobei die Extrakte nach einem im Original angeführten Verfahren aufbereitet werden müssen. Tinkturen und Fluidextrakte können unmittelbar auf das Papier aufgetragen werden, aus Trockenextrakten müssen die Alkaloide nach einem im Original angeführten Verfahren erst vorisoliert werden. Läßt man die in den Galenica vorhandenen Alkaloide in Form von Reinsubstanzen mitlaufen, so erhält man nach der Sichtbarmachung der Alkaloidflecken durch Besprühen mit modifiziertem Dragendorff-Reagens oder durch Bestrahlen mit UV-Licht folgende R_f-Werte (in Klammer: eingesetzte Alkaloidmenge in µg, Reihenfolge der R_f-Werte System I, II, III): *Hyoscyamin* (50—75) 0,71; 0,08; —. *Chinin* (35—50) 0,81; 0,60; 0,87. *Cinchonin* —; —; 0,68. *Cinchonidin* —; —; 0,48. *Colchicin* (75) 0,88; 0,89; 0,28. *Emetin* (50—60) 0,68; 0,61; —. *Lobelin* (100) 0,87; 0,62; —. *Morphin* (90—100) 0,48; 0,00; —. *Codein* 0,55; 0,21; —. *Thebain* 0,69; 0,70; —. *Papaverin* 0,76; 0,88; —. *Strychnin* (50) 0,70; 0,58; —. *Brucin* 0,57; 0,68; —. Mit System IV entwickelt, ergeben die *Secale*-Alkaloide die R_f-Werte: *Ergometrin* 0,00, *Ergotamin* 0,08, *Ergocristin-Ergocornin* 0,67 und *Ergocryptin* 0,73.

[1] Pharmazie **13**, 21—24 (1958). Forsch.-Inst. Heilpflanzen, Prag u. Kreisapothekerleitung Bratislava (Preßburg) (ČSR). K. Söllner

Die colorimetrische Bestimmung von Galegin gründet M. Tiberio[1] auf die bekannte Reaktion nach Sakaguchi und verfährt dabei im wesentlichen nach der von C. J. Weber[2] für Arginin ausgearbeiteten Vorschrift. Der Gehalt der Probelösung an Galegin soll 6—25 µg/ml betragen. Als Vergleichsstandard dient eine etwa äquimolekulare Argininhydrochloridlösung (22,7 µg/ml). Die Messung erfolgt bei

530 mμ. — Zur *Extraktion des Galegins* aus Pflanzenmaterial behandelt man 0,1 g der bei 50—60° C getrockneten und pulverisierten Substanz in einem Kolben mit Rückflußkühler 30 min bei 60° C mit reinem Äthanol. Dann filtriert man, wäscht mit Alkohol aus, säuert leicht mit 0,1 n Schwefelsäure an, dampft bei nicht mehr als 70° C ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und versetzt mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung. Darauf filtriert man, fällt überschüssiges Blei mit nicht zu viel verd. Schwefelsäure aus, bringt auf 100 ml und filtriert durch ein trockenes Filter. Je nach Galegingehalt verwendet man 1—3 ml dieser Lösung zur colorimetrischen Bestimmung. — Die Extraktion läßt sich auch in der Kälte durchführen, wenn man 0,1 g der pulverisierten Substanz mit 10 ml 95grädigem Äthanol oder wassergesättigtem Butanol oder 75%igem Äthanol oder Wasser 18—20 Std stehen läßt (wobei man während der ersten Stunde von Zeit zu Zeit umschüttelt). 1 ml des Auszuges verdünnt man mit 10—20 ml Wasser und nimmt 1—2 ml der erhaltenen Lösung zur colorimetrischen Bestimmung. Bei Verwendung von 75%igem Äthanol oder wassergesättigtem Butanol als Lösungsmittel geht auch freies Arginin in Lösung, das jedoch immer nur in sehr kleinen Mengen vorhanden ist. — Zur Isolierung des Galegins wurde auch das von E. Späth und S. Prokopp[3] beschriebene Verfahren mit Amylalkohol benutzt. — Papierchromatographische Untersuchungen mit dem Lösungsmittel Butanol-Essigsäure-Wasser (40 : 10 : 50) und Joddampf als Entwickler ergaben für das Alkaloid einen R_f-Wert von 0,80, während die Begleitstoffe (Zucker, Aminosäuren) kleinere R_f-Werte aufwiesen. Dieser Umstand erlaubt auch die Darstellung größerer Mengen fast reinen Galegins durch Chromotagraphie an einer mit Cellulosepulver gefüllten Säule unter Verwendung des gleichen Lösungsmittels.

[1] Ann. Sperimentaz. agrar. **11**, 1045—1054 (1957). Ist. Speriment. Zootec., Rom. — [2] J. biol. Chemistry **86**, 217 (1930); vgl. diese Z. **87**, 145 (1932). — [3] Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 474 (1924). F. Schärtl

Ein Verfahren zur photonephelometrischen Bestimmung von Coffein auf Grund der Fällung mit phosphorwolframsaurem Natrium beschreibt V. N. Bernštejn[1]. Das Verfahren ist zur Coffeinbestimmung in pflanzlichem Material (Teeblättern) sowie in pharmazeutischen Zubereitungen geeignet. — *Zur Aufstellung der Eichkurve* (die eine Gerade ist) bringt man in einen 50 ml-Kolben nacheinander 2 ml 0,01 m phosphorwolframsaures Natrium, 4 ml 2,5 m Salpetersäure (das sind die optimalen Mengen), jeweils eine Menge von (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 ml) 0,001 m Coffeinlösung, mischt sorgfältig, füllt mit destilliertem Wasser auf 50 ml auf und nephelometriert in einem empfindlichen Photonephelometer (Verf. benutzt ein Instrument nach dem System von V. E. Nize). Die Abweichungen der Einzelwerte übersteigen nicht 5%. — *Bestimmung von Coffein in Teeblättern.* Die Blätter enthalten je nach der Sorte 1—4,8% Coffein, außerdem Catechingerbstoffe, Gallotannin, Ascorbinsäure, Glykokoll, Cystin usw., die aber die Coffeinbestimmung nicht stören. Man wägt 1 g Probe (mit etwa 12% Feuchtigkeit) ab, übergießt mit kochendem destilliertem Wasser (100 ml) und untersucht die klare, gelbbraune Flüssigkeit wie angegeben. — *Bestimmung in pharmazeutischen Zubereitungen.* 10 oder 20%ige Lösungen von Coffein-Natriumbenzoat in Ampullen sowie feste Arzneimittel, die 0,05 g Coffein oder 0,1 g Coffein-Natriumbenzoat neben Zucker, Phenacetin, Luminal, Pyramidon, Antifebrin, Aspirin, Urotropin, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsalicylat, Medinal oder Veronal enthalten, lassen sich im Allgemeinen ohne Schwierigkeiten analysieren. Man verdünnt 1 ml der Lösungen im Meßkolben auf 50 ml bzw. löst 0,3 g der festen Arzneimittel in 50 ml Wasser, ergänzt 30 ml der Lösungen nochmals auf 100 ml und führt in 1 ml dieser Flüssigkeiten die nephelometrische Bestimmung durch. Zur Kontrolle gibt man den Lösungen Coffein bis zur

Konzentration 0,001 m zu und wiederholt die Bestimmungen. Die Fehler übersteigen nicht 10%. Pyramidon und Urotropin bilden in saurer Lösung Niederschläge mit Natriumphosphorwolframat, die sich aber bei Zugabe ausreichender Mengen Wasser wieder in Lösung bringen lassen.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 744—748 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmaz. Institut Pjatigorsk. E. Förster

Ein photometrisches Verfahren zur Mikrobestimmung von Tropaalkaloiden in pharmazeutischen Präparaten gründet M. Pöhm[1] auf die Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (Wasicky-Reagens). Störende Begleitstoffe (Lysergsäure- und Dihydrolysergsäurederivate) werden durch Abrauchen mit Bromwasser zerstört. Alle Tropaalkaloide geben nach dieser Bromeinwirkung die gleiche lilarote Färbung. — *Arbeitsweise.* Man wägt die 0,5—1,0 mg des Tropaalkaloides entsprechende Menge feingepulverter Tablettenmasse in eine 150 ml-Medizinflasche, fügt 120 ml Äther und 1 ml 10%iges Ammoniak zu, verschließt gut und schüttelt 2 Std lang. Dann entnimmt man 100 ml des durch einen Wattebausch filtrierten Ätherauszuges und schüttelt diesen 5mal mit je 10 ml 0,05n Salzsäure aus. Von den vereinigten, auf 50 ml ergänzten Säureauszügen alkalisiert man 30 ml mit 10%iger Natronlauge, schüttelt sofort 3mal mit je 5 ml Chloroform aus und sammelt die Chloroformauszüge in einem Reagensglas (25×100 mm). Nach völligem Verdampfen des Chloroforms im siedenden Wasserbade versetzt man den Rückstand mit 3 Tropfen frisch bereitetem Bromwasser, dampft dieses ebenfalls ab, nimmt den Rückstand in wenigen Tropfen Methanol auf, fügt nochmals 3 Tropfen Bromwasser zu, verdampft wieder und trocknet den Rückstand 2 Std lang im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Nun befeuchtet man diesen vollständig mit 7 Tropfen Wasicky-Reagens (siehe unten), bringt das Glas nach 2 min für genau 180 sec in ein siedendes Wasserbad, kühlt dann 15 sec lang mit Eiswasser, vermischt mit 5 ml reinstem Acetanhydrid und ermittelt nach 30 min die Extinktion der braunlila gefärbten Flüssigkeit in einem Spektrophotometer bei 500 mμ oder in einem Zeiss-Stufenphotometer mit Filter „S 50". Durch Vergleich mit einer Eichkurve, die durch analoge Behandlung von Tropasäurelösungen mit bekanntem Gehalt gewonnen wurde, läßt sich der Tropasäuregehalt der Testlösung bestimmen, der dem halben Gehalt des eingesetzten Analysenmateriales entspricht. Die Umrechnungsfaktoren betragen für Atropin 1,741, für Atropinsulfat 2,091, für Atropinmethylbromid 2,313, für Scopolamin 1,826 und für Scopolaminhydrobromid 2,638. *Wasicky-Reagens.* Man löst 1 g analysenreinen p-Dimethylaminobenzaldehyd in 9 g genau 88%iger reinster Schwefelsäure bei 0°C auf. Wird diese Lösung nicht frisch bereitet, so muß jeweils für die Durchführung einer Alkaloidbestimmung die Eichkurve mittels einer Lösung von 0,500 g Atropin in 1000 ml 0,001n Salzsäure festgestellt werden. Der Umrechnungsfaktor Atropin/Tropasäure ist 0,574.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 120—123. Pharmaz.-chem. Fabrik A. v. Waldheim, Wien (Österreich). K. Söllner

H. Wachsmuth und E. Mertens[1] beschreiben eine colorimetrische Modifikation des *Tetraphenyloboratverfahrens*, die darin besteht, daß der Borgehalt in dem isolierten Niederschlag mit 1,1′-Dianthrimid ermittelt wird. Auf Grund der Feststellung, daß die gravimetrische Bestimmung von wenigstens 10 mg *Cocain*, *Atropin*, *Pilocarpin* und *Cholin* in Form der Tetraphenyloborate gute Werte liefert, geben die Verfasser folgende *Arbeitsvorschrift* für ihr colorimetrisches Verfahren. Man setzt 1 ml Reagenslösung (100 mg Natriumtetraphenyloborat + 50 mg $AlCl_3$, mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt) in einem spitzen Zentrifugenglas 1 ml der Alkaloidlösung zu. Nach 1—2 Std zentrifugiert man 5 min mit 2000 U/min. Die überstehende Flüssigkeit wird dekantiert, die Glaswände werden mit 2 ml Wasser

nachgewaschen, ohne daß der Niederschlag aufgewirbelt wird. Nach erneutem Zentrifugieren läßt man das Röhrchen austropfen. Dann wird der Niederschlag in 5 ml Aceton gelöst, und ein aliquoter Teil wird nach Verdampfung des Acetons mit 10 ml Schwefelsäure, die 10 mg 1,1'-Dianthrimid in 100 ml enthält, versetzt und 3 Std auf 100° C erhitzt. Nach dem Erkalten mißt man die Absorption bei 650 mμ. — Das Analysenverfahren gibt für *Cocain*, *Atropin*, *Pilocarpin* und *Cholin* sehr gute Werte. Die Cholinbestimmung im Blutserum liefert dagegen zum Teil unbefriedigende Resultate. *Bestimmung von Atropin in tinctura belladonnae.* Man engt 10 ml der Tinktur auf dem Wasserbad auf 1—1,5 ml ein, fügt 8 ml Wasser zu und zentrifugiert. Die überstehende Lösung (die praktisch kein Chlorophyll mehr enthält), wird vorsichtig mit 5%iger Natronlauge alkalisiert (Indicator) und 2mal mit je 5 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten, über Na_2SO_4 getrockneten Extrakte werden mit 5 ml 0,01 n Schwefelsäure (genau gemessen) extrahiert. Man versetzt 1 ml dieser Lösung (entsprechend 2 ml Tinktur) mit 1 ml Tetraphenyloboratreagens und verfährt weiter wie beschrieben. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen Standardlösungen von Atropin-tetraphenyloborat. — Man kommt bei Durchführung der Bestimmung auch mit 3 ml Tinktur aus. Die Reagentien sind dann in entsprechend kleineren Mengen zuzusetzen.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **13**, 58—62 (1958). Hosp. Stuivenberg, Antwerpen (Belgien). B. Rossmann

M. Grims[1] empfiehlt folgende Arbeitsweise *zur papierchromatographischen Trennung natürlicher und synthetischer Chinolizidin-Alkaloide*: Man tränkt Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043b mit Salzlösung, entfernt deren Überschuß durch Abpressen mit Filtrierpapier, trocknet bei Zimmertemperatur, trägt 10—40 μg der Substanzen auf den Startpunkt auf und entwickelt aufsteigend während 10—12 Std, wobei eine Laufstrecke von 28 cm erreicht wird. Die Sichtbarmachung der Alkaloidflecken erfolgt durch Tauchen der getrockneten Chromatogramme in modifiziertes Dragendorff-Reagens. — *A.* Das Papier tränkt man mit 0,2 m Kaliumchloridlösung, die Entwicklung erfolgt mit einem Gemisch aus wassergesättigtem n-Butanol und 37%iger Salzsäure (100 : 10). *B.* Man behandelt das Papier mit 0,07 m Zinkacetatlösung und benutzt als mobile Phase n-Butanol-Essigsäure-Wasser (45 : 5 : 50). Es bilden sich scharf abgegrenzte Flecken. *C.* Bei gleich vorbehandeltem Papier dient als Fließmittel sek. Butanol-Wasser (65 : 15). Bei der Anwendung dieser Verfahren erhält man folgende R_f-Werte (Reihenfolge A, B, C): *Cytisin* 0,13; —; 0,21. *Oxylupanin* 0,31; 0,38; 0,26. *Spartein* (Sp) 0,42; 0,77; 0,74. *L-α-Iso-Sp* 0,43; 0,79; 0,71. *D-Lupanin* 0,50; 0,55; 0,41. *L-Lupinin* 0,55; 0,55; 0,41. *Isolupinin* 0,57; 0,55; 0,41. *Matrin* 0,56; —; 0,52. *Hydroxyl-Sp* 0,22; 0,41; 0,60. *17-Methyl-Sp* 0,45; 0,49; 0,70. *17-Äthyl-Sp* 0,53; 0,57; 0,74. *17-Propyl-Sp* 0,65; 0,69; 0,85. *17-Oxo-Sp* 0,71; 0,65; 0,76. *17-Butyl-Sp* 0,76; 0,78; 0,89. *17-Phenyl-Sp* 0,78; 0,78; 0,91. *17-Benzyl-Sp* 0,80; 0,78; 0,89. *Trichlormethyl-Sp* —; 0,90; —. Schließlich können zur Tränkung des Papieres auch Pufferlösungen verschiedener p_H-Werte, wie Lösungen von Natriumcitrat, Veronalnatrium, Kaliumphosphat oder Natriumacetat und als mobile Phase sek. Butanol-Wasser (65 : 15) verwendet werden (Diagramme mit den entsprechenden R_f-Werten im Original).

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **290**, 467—472 (1957). Univ. Bonn. K. Söllner

Das polarographische Verhalten von Papaveraldin hat J. Křepinský[1] im ganzen Bereiche der Pufferlösung nach Britton-Robinson in 20—40%igen äthanolischen Lösungen, ferner in Acetatpufferlösung und in 10%iger Essigsäure studiert. In jedem Milieu wird bei der reinen Substanz nur eine Stufe des Diffusionsstroms beobachtet. Beim rohen oder zersetzten Papaveraldin sind noch zwei andere

Stufen sichtbar. Das Halbwellenpotential in der 10%igen Essigsäure beträgt —0,36 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen) unabhängig von der Papaveraldinkonzentration. Mit steigendem p_H-Wert verschiebt sich das Potential gegen negativere Werte. Die Papaveraldinwelle entspricht einer Zweielektronenreduktion. Es wird mit 50 mg%iger Lösung nach dem gewöhnlichen polarographischen Verfahren gearbeitet. Unter diesen Bedingungen stört die Anwesenheit von Papaverin und Papaverinol nicht und die Methode kann zur Reinheitskontrolle von Injektionslösungen des Papaverins dienen.

[1] Českoslov. Farmac. **7**, 13—16 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag. Z. Stejskal

Über die oscillopolarographische Charakterisierung von Veratrum-Alkaloiden berichten L. Molnár und K. Molnárová[1] im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen[2]. Es wird das oscillopolarographische Verhalten der Glykoalkaloide und Alkamine *Jervin, Rubijervin, Isorubijervin, Protocevin Germin, Cevagenin, Cevin und Pseudojervin* sowie der Ester *Cevadin, Protoveratridin, Veratridin, Germerin* und *Protoveratrin* beschrieben. Die Oscillogramme werden mit dem Zweistrahloscillographen[3] in verschiedenen Elektrolytlösungen (1 n LiOH-, 2 n NaOH-, 1 n Na_2SO_4-, 1 n NH_3—NH_4Cl-, 1 n LiCl-, 1 n H_2SO_4-, 1 n HCl-Lösung) an der strömenden Elektrode[4] und an der Tropfelektrode aufgenommen. Die erhaltenen Oscillogramme sind abgebildet, Tabellen enthalten Zahlenangaben (Depolarisationspotentiale) über die gegenseitige Lage der Einkerbungen. Jervin, Rubijervin und Isorubijervin können auf Grund der Verschiedenheiten in ihren Oscillogrammen nebeneinander qualitativ nachgewiesen werden. Mittels der oscillopolarographischen Polarographie kann die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern der Veratrumalkaloide gemessen werden. Ihre Hydrolyseprodukte, die Alkamine können oscillopolarographisch identifiziert werden. So gelingt es z. B., die Alkaminbestandteile von Veratridin, Germerin und Protoveratridin festzustellen. Die Ursache der oscillopolarographischen Einschnitte ist bei den meisten Alkaminen und Estern nicht sicher zu deuten, da von den Alkaminen nur das Cevagenin eine polarographisch reduzierbare Ketogruppe besitzt. Es werden Erklärungsmöglichkeiten diskutiert.

[1] Chem. Zvesti **12**, 287—303 (1958) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Chem. Inst. Akad. Wiss. Bratislava (ČSR). — [2] Molnár, L.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 273 (1956); vgl. diese Z. **160**, 207 (1958). — [3] Molnár, L., u. K. Molnárová: Chem. Zvesti **10**, 227 (1956); vgl. diese Z. **154**, 134 (1957). — [4] Proszt, J., u. K. Györbiró: Anal. chim. Acta **15**, 585 (1956); vgl. diese Z. **158**, 316 (1957). A. Kurtenacker

Über die papierchromatographische Auftrennung und Reinheitsprüfung der Hydrastisalkaloide Hydrastinin (I), Hydrastin (II) und Berberin (III) berichten J. Büchi und H. Schumacher[1]. — *Verfahren.* Nach der von den gleichen Verff. beschriebenen Technik[2] puffert man die Chromatographierstreifen auf p_H 6,6 und entwickelt mit der organischen Phase des Systems A[2], wobei die R_f-Werte für I 0,02, für II 0,93 und für III 0,06 betragen. Zur Sichtbarmachung der Komponenten eignet sich am besten die Bestrahlung mit UV-Licht, wobei noch 5 μg I durch leuchtend hellblaue, 10 μg II durch schwache blaue und 5 μg III durch leuchtend gelbe Fluorescenz erkannt werden können. Zur *Reinheitsprüfung von Hydrastininum chloratum* bringt man 0,05 ml einer Lösung von 0,1 g in 10 ml 50%igem Alkohol auf das gepufferte Whatman Nr. 1-Papier und entwickelt nach der gleichen Methode. Bei der UV-Bestrahlung darf nur ein blau leuchtender, Dragendorff-positiver Flecken mit $R_f \approx 0{,}02$ sichtbar werden.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **32**, 403—410 (1957). Eidg. Techn. Hochsch. Zürich (Schweiz). — [2] Büchi, J., u. H. Schumacher: Pharmac. Acta Helvetiae **32**, 80 (1957); vgl. diese Z. **159**, 378 (1957/58). K. Söllner

Curarealkaloide. Für die papierelektrophoretische Analyse von biologischem Material im Felde haben G. B. Marini-Bettolo und J. A. C. Frugoni[1] ein tragbares Gerät angegeben, das mit einer Trockenbatterie für 360 V ausgestattet ist und mit sämtlichem Zubehör 6,65 kg wiegt (35×27×16 cm). Bewährt hat sich das Gerät, mit dem in einer Durrum-Kammer aus Perspex gearbeitet wird, bei Analysen von *Strychnos-Borke* (0,1—0,2 g Extrakt in 2—3 ml Weinsäurelösung, 10 min) mit 5%iger Essigsäure oder Brittonpufferlösung als Elektrolytlösung, Trocknen und Anfärben des Streifens (Whatman Nr. 1) mit Cer(IV)-sulfat- oder Jodoplatinat-Reagens. Auch Weinsäurelösung-Extrakte von *S. Froesii* und *S. Guianensis* und vor allem Verdünnungen von *Curare* mit Weinsäure, Curare aus *Macusi indios*, lieferten Pherogramme, in denen z. B. *Tubocurarin* und *Curarin* identifiziert werden konnten, trotzdem nur 1—3 Std mit 15 V/cm elektrolysiert wird.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) 1, 182—185 (1958). Istituto Superiore di Sanità, Rom (Italien). K. Cruse

Ein Mikroverfahren zur photometrischen Bestimmung der wichtigsten Mohnalkaloide beschreibt S. Pfeifer[1]. *Extraktion.* Man durchfeuchtet 2,5 g Mohnkapseln bzw. 5,0 g andere Teile der *Mohnpflanze*, jeweils feingepulvert, mit 2 bzw. 4 ml einer Lösung von 7,5 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 92,5 g Wasser, füllt die Anreibung nach 30 min in ein mit einer 5 cm hohen Schicht von trockenem Natriumsulfat beschicktes englumiges Extraktionsrohr, füllt dieses mit einem Gemisch aus 60 Vol. Methylenchlorid, 30 Vol. Äther und 10 Vol. Methanol und läßt nach 15 min langer Durchfeuchtung 80—100 Tropfen/min ablaufen. Den Extrakt bringt man von Zeit zu Zeit in einen Scheidetrichter, in dem man das Lösungsmittel durch Absaugen zur Verdunstung bringt (Skizze der Apparatur im Original). Die Extraktion ist nach 1,5—2 Std beendet, den Trockenrückstand bringt man durch 10—15 ml Äther in Lösung und schüttelt diese 2 mal mit je 10 ml 0,5 n Schwefelsäure 2 min lang aus. Nach Zusatz von 1,0 g Trichloressigsäure zu den sauren Auszügen und gutem Umschütteln filtriert man nach einigen Minuten durch ein 8 cm-Filter in einen 25 ml-Meßkolben, wäscht 2 mal mit je 2 ml Wasser nach und füllt das Filtrat bis zur Marke auf (Lösung A). *Bestimmung der Alkaloide. Narcotolin.* Man neutralisiert 10 ml der Lösung A mit Ammoniak auf p_H 7, schüttelt mit 20, dann 2 mal mit je 10 ml Chloroform-Amylalkohol (4 + 1 v/v) aus, extrahiert die organische Flüssigkeit mit 10 ml 0,5 n Schwefelsäure, versetzt 4 ml des sauren Extraktes mit 1 ml 10%igem Ammoniak (I), weitere 4 ml mit 1 ml Wasser (II) und bestimmt die Extinktion beider Lösungen in 1 cm-Schicht bei 410 mμ. Die Differenz der Absorptionswerte ergibt die Menge Cotarnolin, die auf Narcotolin umgerechnet wird. Nach 5 min langem Erhitzen von I im siedenden Wasserbad bestimmt man wieder die Extinktion, die nunmehr der Menge Narcotolin + Cotarnolin entspricht. — Die restlichen 15 ml Lösung A bringt man quantitativ in einen Scheidetrichter, stellt sie mit 10%igem Ammoniak auf p_H 7,0—8,0 ein, schüttelt sie 3 mal je 2 min lang mit je 20 ml Chloroform aus und extrahiert die Auszüge mit 10 und 5 ml 0,1 n Natronlauge. Nach Einstellung auf p_H 7,0—8,0 vereinigt man die alkalischen Lösungen mit der ausgeschüttelten Lösung A (Lösung B), versetzt mit 2 ml 25%iger Salzsäure, dann mit 5 ml 10%igem Ammoniak und füllt auf 50 ml auf. 10 ml oder mehr dieser Lösung extrahiert man mit 20 ml und 2 mal mit je 10 ml Chloroform-Isopropanol (3 + 1 v/v), engt die organische Phase auf dem Wasserbad ein, nimmt den Rückstand in 5 ml Chloroform auf und schüttelt dieses mit 20 ml 0,1 n Salzsäure aus (Lösung C). Die mit Natronlauge ausgeschüttelte Chloroformlösung extrahiert man mit 10 ml und 2 mal mit je 5 ml 0,2%iger Weinsäurelösung, alkalisiert die Auszüge mit 1 ml 15%iger Natronlauge, schüttelt 2 mal mit je 20 ml Chloroform aus und nimmt nach dessen Verdunstung auf dem Wasserbad den Rückstand in 10 ml 0,4 n Schwefelsäure au-

(Lösung D). Nun dampft man die Chloroformlösung zur Trockne ein, löst den Rückstand in 2 ml Äthanol und 5 ml n Natronlauge, erwärmt 5 min lang im siedenden Wasserbad, extrahiert 3mal mit je 5 ml Benzol und dieses mit 5 ml 0,1 n Natronlauge und gibt den alkalischen Auszug zu der alkalischen Lösung. Das Benzol schüttelt man noch mit 10 ml 0,1 n Salzsäure aus (Lösung E). Die vereinigte natronalkalische Lösung erhitzt man nach Zugabe von 2 ml 25%iger Salzsäure 30 min im Wasserbad. Dann alkalisiert man mit Ammoniak, schüttelt 2mal mit je 20 ml Chloroform aus und nimmt dessen Abdampfrückstand mit 10 ml 0,1 n Salzsäure auf (Lösung F). — *Morphin.* 5 ml Lösung C und 2 ml 1%ige Natriumnitritlösung schüttelt man in einem Schliffglas 15 sec lang, fügt genau 15 min nach dem Nitritzusatz 3 ml 10%iges Ammoniak und nach Umschwenken 2,5 ml Wasser zu und photometriert nach 5 min in einer 2 cm-Küvette bei 470 mμ gegen eine Mischung von 5 ml Lösung C, 3 ml 10%igem Ammoniak und 2,5 ml Wasser nach 5 min langem Erwärmen. — *Codein.* 3 ml Lösung D erwärmt man unter Vermeidung von Verdunstung 20 min lang im siedenden Wasserbad, fügt nach dem Abkühlen 0,5 ml 0,3%iger Kaliumpermanganatlösung zu, schüttelt, versetzt nach genau 15 sec mit 0,5 ml 10%iger, frisch bereiteter Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung und gibt nach weiteren 5 min 2 ml 15%ige Natronlauge zu. Nach 1 stündigem Stehen filtriert man, versetzt 3 ml des Filtrats mit 5 ml einer Mischung gleicher Teile Diazoreagens I und II des DAB 6 und photometriert die himbeerrote Färbung bei 500 mμ gegen eine Blindprobe in einer 2 cm-Küvette. — *Thebain.* 3 ml Lösung D erwärmt man 20 min lang wie bei Codein, versetzt nach dem Kühlen mit 2 ml 15%iger Natronlauge und 3 ml Diazoreagens I und II des DAB 6 und bestimmt die Extinktion der violetten Lösung bei 1 cm Schichtdicke und 750 mμ. — *Papaverin* und *Narcotin.* Man ermittelt die Extinktionen der Lösungen E bzw. F bei 312 mμ. — *Untersuchung von Opium.* Man reibt 0,1 g Probe mit einigen Tropfen 0,5 n Schwefelsäure in einer Reibschale an und verdünnt mit der Säure allmählich auf 10 ml. Dann wird mit 2mal 5 ml 0,5 n Schwefelsäure in einem 25 ml-Meßkolben gespült und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. 15 ml des Filtrats dienen zur Durchführung des beschriebenen Arbeitsganges, wobei aber die Bestimmung von Narcotolin entfällt. Zur *Narceinbestimmung* wird die Lösung B mit 3 ml konz. Salzsäure versetzt und in einem Perforator 2 Std mit Chloroform perforiert. Man destilliert das Lösungsmittel ab, schüttelt den Rückstand kräftig mit 5 ml Benzol und 3 ml n Natronlauge, fügt dann 2 ml 30%ige Essigsäure zu und polarographiert die abgetrennte und filtrierte saure Phase nach Zugabe von 2 Tropfen Gelatinelösung und Entlüften ab —0,8 V bei 20° C. Die im Perforator verbliebene saure Lösung dient zur Bestimmung von Morphin nach dem oben beschriebenen Verfahren.

[1] Pharmazie **13**, 100—109 (1958). Humboldt-Univ. Berlin. K. Söllner

Zum Nachweis von Morphin und den Opium-Nebenalkaloiden in Mohnkapseln pulvert man diese nach G. Kleinschmidt[1] grob, feuchtet mit der gleichen Menge 7,5%iger Natriumcarbonatlösung an und extrahiert 8 Std lang im Soxhletapparat mit Methylenchlorid. Nach dem Ausschütteln des Extraktes mit 1%iger Salzsäure alkalisiert man die salzsaure Lösung mit Natriumcarbonatlösung und schüttelt mit einem Gemisch von Chloroform und Isopropanol (3 : 1) aus. Aus dieser Phase isoliert man die Alkaloide wieder mit 1%iger Salzsäure, alkalisiert wieder mit Sodalösung, schüttelt die alkalische Phase nunmehr mit Methylenchlorid aus und verdampft dieses zur Trockne. Den Abdampfrückstand benützt man für die papierchromatographische Analyse nach der Rundfiltertechnik auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043b, das nach McIlvaine mit Citronensäure-Phosphatpuffer vom p_H-Wert 3,8 imprägniert worden ist. Als Fließmittel dient wassergesättigtes n-Butanol, die Sichtbarmachung der Gesamtalkaloide erfolgt durch Besprühen eines Ausschnittes des Papierchromatogramms mit Munier-Reagens, die der phenolischen Alkaloide mittels

des Phenolreagenses nach O. Folin u. V. Ciocalteu[2]. — *Für die quantitative Morphinbestimmung* in den nach der beschriebenen Technik gereinigten Extrakten wendet man das Verfahren von E. Wegner[3] an, das mit einer maximalen Fehlergrenze von 5% arbeitet. Das Verfahren ist für den Nachweis von *Morphin in Kapseln und Kraut von Papaver setigerum DC* geeignet (Photo eines Papierchromatogramms im Original).

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291**, 109—111 (1958). Inst. Kulturpflanzenforsch. Gatersleben, Akad. Wiss. — [2] J. biol. Chemistry **73**, 627 (1927). — [3] Pharmazie **6**, 55 (1951); vgl. diese Z. **134**, 314 (1951/52). K. Söllner

Codein(I), Narcotin(II) und Thebain(III) in Mohnkapseln lassen sich mittels eines von J. Holubek, S. Kudrnáč und M. Novák[1] ausgearbeiteten Verfahrens trennen und quantitativ bestimmen. — *Arbeitsvorschrift.* Man teigt 20 g fein gemahlene, 3 Std bei 70° C getrocknete Mohnkapseln mit 20 ml einer Lösung von 7,5 g Natriumcarbonat in 100 ml Wasser an, läßt 1 Std lang quellen und extrahiert den Ansatz 8 Std im Soxhlet-Apparat mit Äther. Nach dem Abdestillieren der Ätherauszüge bis auf 50 ml schüttelt man das Konzentrat 6 mal mit je 20 ml 1%iger Salzsäure aus. Die vereinigten sauren Auszüge extrahiert man nach dem Alkalisieren mit Natronlauge 6 mal mit je 20 ml Chloroform, dann reinigt man die Extrakte durch 2 maliges Schütteln mit je 25 ml 15%iger Natronlauge, schüttelt diese wieder 2 mal mit je 10 ml Chloroform aus, trocknet die vereinigten organischen Auszüge mit Natriumsulfat und dampft sie zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in Chloroform-Methanol (1:1) und füllt mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch auf 25 ml auf (Lösung A). Nun verwendet man einen aliquoten Teil der Lösung A zur papierchromatographischen Auftrennung nach der Methode von J. Reichelt[2], schneidet die durch UV-Bestrahlung bzw. Besprühen eines Bezugschromatogrammes mit Dragendorff-Reagens kenntlich gemachten Flecken von I und II aus und eluiert die Ausschnitte 1,5 Std lang mit Methanol. Das Eluat von I nimmt man nach dem Eindampfen zur Trockne in 3 ml 0,01 n Salzsäure auf, gibt 0,5 ml 0,3%ige Kaliumpermanganatlösung, nach genau 15 sec 0,5 ml einer frisch bereiteten 10%igen Lösung von Eisen(II)-ammoniumsulfat und nach weiteren 3 min 2 ml 15%ige Natronlauge zu, filtriert nach 1 stündigem Stehen vom Bodensatz ab, versetzt 3 ml des Filtrates mit 5 ml einer frisch bereiteten Mischung gleicher Teile des Diazoreagenses nach DAB 6 und ermittelt die Farbintensität in einer 1 cm-Küvette mit Filter S 50. Es lassen sich bis zu 250 µg I bestimmen. — Den Abdampfrückstand des Eluates von II versetzt man mit 1 ml verd. Salpetersäure (5 ml konz. Salpetersäure mit Wasser auf 100 ml verd.), welche 100 µg Cotarnin gelöst enthält, erwärmt 25 min im siedenden Wasserbad, alkalisiert nach dem Abkühlen mit 0,4 ml 20%iger Natronlauge, gibt 1 Tropfen 0,5%iger Gelatinelösung zu und nimmt nach Durchblasen von Stickstoff die polarographische Kurve auf. — Um III zu bestimmen, dampft man einen aliquoten Teil der Lösung A zur Trockne ein, versetzt den Rückstand mit 2 ml verd. Schwefelsäure (1 ml konz. Schwefelsäure mit Wasser auf 50 ml verdünnt und erhitzt 25 min auf dem siedenden Wasserbad. Nach 10 min langem Kühlen in kaltem Wasser gibt man 2 ml 15%ige Natronlauge zu, versetzt mit 4 ml frisch bereitetem Diazoreagens des DAB 6 und bestimmt die Intensität der Färbung unter Vorschaltung des Filters S 57.

[1] Pharmazie **13**, 95—99 (1958). Forsch.-Inst. Heilpflanzen, Prag (ČSR). — [2] Pharmazie **10**, 234 (1955); **13**, 24 (1958); vgl. diese Z. **150**, 77 (1956). K. Söllner

Zur Bestimmung von Yohimbin empfiehlt Z. Jung[1] photometrische Ausnutzung der Farbreaktion der Indolkomponente dieses Alkaloids mit Xanthydrol. — *Ausführung.* Etwa 50—150 µg Yohimbin werden in einem mit Wattetampon geschlossenem Probierglase mit 5 ml frisch bereiteter Xanthydrollösung (40 mg-%ige Lösung von chemisch reinem Xanthydrol in einem 100:1-Gemisch von Eisessig

und 35%iger Salzsäure) auf dem siedenden Wasserbad genau 15 min erwärmt. Das Glas wird dann in Eis gekühlt, auf Zimmertemperatur temperiert und bei 515 mμ gegen eine Blindlösung gemessen. Die Färbung bleibt etwa 5 Std stabil. Bei der Bestimmung von Injektionslösungen wird ein Volumen, das etwa 5 mg Yohimbin enthält, mit Äthanol 1 Std geschüttelt, auf 100 ml aufgefüllt und dann nach der beschriebenen Arbeitsweise behandelt. Aus Tabletten muß das Yohimbin ebenso mit Äthanol extrahiert und die geeignete Menge dann pipettiert werden.

[1] Československ. Farmac. **6**, 436—437 (1957) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR). Z. Stejskal

Über die Analyse mutterkornhaltiger Zubereitungen berichtet F. Schlemmer[1]. Zahlreiche Präparate sind sowohl pharmakologisch als auch chemisch untersucht worden. Zur pharmakologischen Untersuchung wird der Samenblasentest herangezogen, der die adrenolytische Wirkung der Mutterkornalkaloide erfaßt (dabei werden nur die biologisch wirksamen linksdrehenden Alkaloide bestimmt). Den durch den Samenblasentest gewonnenen Ergebnissen wird eine chemische Bestimmung der Gesamtalkaloide gegenübergestellt. Hierzu eignet sich die vielfach bewährte colorimetrische Methode nach van Urk mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Eisenchlorid in schwefelsaurer Lösung. Die Blaufärbung ist dem Alkaloidgehalt proportional (dabei werden sowohl links- und rechtsdrehende, wasserlösliche und wasserunlösliche, zersetzte und gespaltene Mutterkornalkaloide erfaßt). Für beide Untersuchungen wird Ergotamintartrat als Vergleichssubstanz verwendet. Obwohl anzunehmen wäre, daß durch die chemische Bestimmung der Gesamtalkaloide gegenüber dem Samenblasentest immer ein höherer Gehalt an Mutterkornalkaloiden gefunden werden müßte, liegen die nach dem Samenblasentest erhaltenen Ergebnisse wesentlich höher. Das ist darauf zurückzuführen, daß Ergocornin bzw. Ergocristin und Ergocryptin eine doppelt bzw. 4mal so starke Wirkung auf die isolierte Samenblase haben wie die Bezugssubstanz Ergotamin. Aus dem Verhältnis des Alkaloidgehaltes im Samenblasentest zu dem Alkaloidwert nach van Urk läßt sich demnach die Qualität eines konzentrierten Mutterkornextraktes einigermaßen beurteilen. Je größer der Quotient, desto mehr Wahrscheinlichkeit, daß biologisch hochwertige Mutterkornalkaloide vorhanden sind.

[1] Pharmac. Weekbl. **93**, 257—261 (1958). Dtsch. Arzneiprüf.-Inst., München. K. Machner

Für die papierchromatographische Trennung der hydrierten Mutterkornalkaloide haben H. Rochelmeyer, E. Stahl und A. Patani[1] folgendes *Verfahren* ausgearbeitet: Man tränkt 15 · 45 cm große Streifen Schl. & Sch.-Papier 2043b glatt mit einer Mischung von 40 ml Formamid „Merck" und 60 ml 96%igem Äthanol, läßt sie 20—30 min lang bei Raumtemperatur hängen und trägt die in einem Gemisch gleicher Volumina Methanol und Methylenchlorid zu 0,1% gelösten Alkaloide punktförmig auf, wenn Alkaloidmengen von 1—20 μg, bandförmig, wenn 100—300 μg der Substanzen getrennt werden sollen. Die Entwicklung geschieht mit einer Mischung gleicher Volumenteile Benzol und Chloroform (DAB 6) absteigend in der seit 12 Std mit dem gleichen Fließmittel gesättigten Kammer über eine Laufstrecke von 35 cm, wozu 4—5 Std benötigt werden. Bei der Sichtbarmachung der Alkaloidflecken durch 20—30 min langes Bestrahlen mit einer „Philips" HPW 125 W im Abstand von 15—20 cm oder 10—20 min lang mit der Höhensonne „Hanau" Modell S 500 im Abstand von 50—70 cm ergeben sich die folgenden R_f-Werte: Dihydroergotamin 0,17; Dihydroergocornin 0,43; Dihydroergocristin 0,51; Dihydroergokryptin 0,56; Ergotamin 0,69; Ergocristin 0,96.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291**, 1—3 (1958). Pharmaz. Inst., Univ. Mainz. K. Söllner

Die papierelektrophoretische Trennung von Rescinnam in (I), Reserpin (II), Reserpsäure (III) und Serpentin (IV) führt M. Sahli[1] nach folgendem Verfahren durch: In die von Ch. Wunderly[2] konstruierte Apparatur legt man einen 6 · 36 cm großen Streifen Schl. u. Sch.-Papier 2043a zeltdachförmig ein und befeuchtet diesen mit 5 n Essigsäure. Nachdem man die Lösung von je etwa 30 μg der Alkaloide in der Mitte des Papieres in Form eines 4 cm langen Querstreifens aufgetragen hat, elektrolysiert man etwa 5 Std lang mit 8 V/cm Spannung und 1,2 m A Stromstärke. Durch Bestrahlen des in waagerechter Lage 5 min lang in einem heißen Stickstoffstrom getrockneten Streifens mit UV-Licht lokalisiert man die Substanzen, die folgende Wanderungsstrecken und Fluorescenzen zeigen: I 4,3 cm, blaugrau; II 5,2 cm, gelbgrün; III 6,1 cm, gelbgrün; IV 7,5 cm, intensiv hellblau. Man schneidet die markierten Flecken zusammen mit den auf dem gefalteten Streifen gegenüberliegenden Leerflächen aus und eluiert sie, nachdem sie zerkleinert worden sind, während 15 Std im Eisschrank mit 5 n Essigsäure, wobei die Eluate der Leerflächen zur Bestimmung der Blindwerte dienen. Die quantitative Bestimmung der Alkaloide erfolgt spektrophotometrisch unter Zugrundelegung folgender Extinktionskoeffizienten ($E\,\frac{1\,\%}{1\,cm}$ in 5 n Essigsäure): I 299 mμ = 365, II 268 mμ = 272, III 269 mμ = 127, IV 307 mμ = 482. Die Flecken von I und II überlappen sich teilweise auf dem Elektropherogramm, doch läßt sich ihre quantitative Bestimmung auf Grund ihrer verschiedenen UV-Spektren rechnerisch durchführen (Diagramme der Absorptionsspektren der Alkaloide im Original).

[1] Pharmac. Acta Helvetiae. **33**, 1—9 (1958). Interkant. Kontrollstelle f. Heilmittel, Bern (Schweiz). — [2] Chimia (Zürich) **7**, 146 (1953); vgl. diese Z. **142**, 294 (1954). K. Söllner

Mikrochemischer Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen. G. Sandri[1] empfiehlt für diesen Nachweis *Goldbromwasserstoffsäure als Fällungsreagens.* Zur Herstellung des Reagenses löst man reinstes Gold in einer Mischung von 10 Teilen 50%iger Bromwasserstoffsäure und 1 Teil konz. Salpetersäure, dampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf, dampft wieder ab und wiederholt diesen Vorgang mehrmals. Die durch Absaugen auf einer porösen Porzellanplatte gewonnenen rotbraunen, hygroskopischen Kristalle löst man zu 2% in Wasser. Beim Versetzen der Lösungen von Alkaloidsalzen oder organischen Basen mit dem Reagens bilden sich charakteristische Kristalle, die unter dem Mikroskop zur Identifizierung der Substanzen dienen können und im Verhältnis 1 : 1 aus Base und $HAuBr_4$ zusammengesetzt sind. Die Salze sind mehr als 10mal schwerer löslich als die entsprechenden Goldschlorwasserstoff-Verbindungen. Das Original enthält Mikrophotos der Bromaurate von *Pyridin, Piperidin, Morpholin, Chinolin, Chinaldin, Coffein, Theobromin* und *Theophyllin.* Die $HAuBr_4$-Salze der Purinbasen lassen sich auf Grund ihres verschiedenen Kristallhabitus eindeutig unterscheiden.

Bromthalliumsäure ist nach G. Sandri[2] ebenfalls als *Fällungsreagens für organische Basen geeignet.* Man löst Thallium in Salpetersäure, dampft die Lösung zur Entfernung nitroser Dämpfe zur Trockne ein, versetzt den Rückstand mit einem kleinen Überschuß Bromwasserstoffsäure, saugt die ausgeschiedenen Kristalle von Thallium(I)-bromid ab und wäscht sie mehrmals mit verdünnter Bromwasserstoffsäure. Dann versetzt man ihre wäßrige Suspension tropfenweise mit Brom bis zur vollständigen Lösung, entfernt durch vorsichtiges Erwärmen den Bromüberschuß und verdünnt auf 2%ige oder 5%ige Lösung. Die Salze dieser Säure mit *Pyridin, α-Picolin, Chinolin, Hexamethylentetramin, Cholin, Betain, Coffein, Theobromin* und *Theophyllin,* die beim Versetzen der bromwasserstoffsauren Lösungen dieser Substanzen mit $HTlBr_4$ in charakteristischen Kristallformen

ausfallen, unterscheiden sich unter dem Mikroskop deutlich durch ihren verschiedenartigen Kristallhabitus (Mikrophotos im Original). *Nicotinsäureamid* ergibt mit 5%iger Bromthalliumsäure ein zwar nicht ganz so schwer lösliches, aber ebenfalls charakteristisch kristallisiertes Salz. Mit vielen Alkaloiden (Chinin, Strychnin) fallen flockige Niederschläge oder ölige Tröpfchen. Die Reaktionen sind zum Teil sehr empfindlich.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 248—252. Univ. Bologna (Italien). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 253—258. K. Söllner

Die komplexe Chlorwasserstoffverbindung des Aluminiumchloridisopropylats als neues Reagens für maßanalytische Bestimmungen in wasserfreien Medien. G. Tokár und I. Simonyi[1] berichten über das neue Reagens[2] $[(C_3H_7O)_2AlCl] \cdot HCl$ und beschreiben seine Anwendung zur *Bestimmung von Codein, Chinin, Chinidin und Papaverin.* Chlorwasserstoffkomplexe der Aluminiumalkoholate entstehen bei der Einwirkung von 2 Molen Chlorwasserstoff auf 1 Mol Aluminiumalkoholat, $Al(RO)_3$. Die Komplexe bilden in wasserfreier chloroformiger Lösung mit Alkaloiden und anderen Basen ähnlichen Charakters Salze, die in Xylol wenig löslich sind. Die Chlorwasserstoffverbindung des Aluminiumchloridisopropylats verhält sich wie eine einbasische Säure und kann in Chloroform gelöst als Maßlösung verwendet werden. Zur Herstellung einer 0,1 n Lösung werden 11—12 g der Verbindung in 500 ml Chloroform gelöst, der Titer wird mittels *Codein* bestimmt. Zu diesem Zweck werden 0,14—0,16 g Codein in 5 ml wasserfreiem Chloroform gelöst, mit 3—4 Tropfen in Chlorbenzol gelöstem Äthylorange versetzt und die gelbe Lösung auf Orangerot titriert. 1 ml 0,1 n Maßlösung entspricht 2,99 mg Codein. Auf dieselbe Art geschieht die Bestimmung von *Chinin, Chinidin* und *Papaverin*, dabei zeigt 1 ml Maßlösung 16,2 mg Chinin oder Chinidin und 34,2 mg Papaverinbase an. Als Indicator kann auch Dimethylgelb in Chlorbenzol verwendet werden.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 94—96 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Egyesült Gyógyszer és Tápszergyár, Budapest (Ungarn). — [2] Tokár, G., u. I. Simonyi: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 172 (1957). J. Plank

4. Analyse von biologischem Material

Nachweis und Identifizierung von β-Naphthoxyessigsäure. Nach J. Minczewski[1] ist der *Wachstumsregulator* gekennzeichnet durch den Schmelzpunkt seines Amides (149,5—150,0° C) und des Pikrates (154,6—155,0° C). Beim Erwärmen mit dem Arsenatreagens nach Rosenthaler und Türk gibt die trockene Probe eine grüne Fluorescenz, die nach dem Alkalisieren mit Ammoniak stark himmelblau wird. Bei der Beobachtung im UV-Licht ist die Reaktion noch in der Verdünnung 1:1000000 deutlich. Die Anwesenheit von α-Naphthylessigsäure und 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure stört nicht. Zur Prüfung von Bodenproben auf den Wachstumsregulator ist die Reaktion aber nicht geeignet. — *Ausführung.* Man verdampft 1 bis 5 ml der Lösung der Probe im Porzellantiegel zur Trockne, gibt 1 ml Reagens (1%ige Lösung von Natriumarsenat in konz. Schwefelsäure) zu und erhitzt 10 min auf dem kochenden Wasserbad. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und beobachtet die Fluorescenz bei Tageslicht und im UV-Licht. Dann macht man mit Ammoniak alkalisch und beobachtet wieder.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 1, 85—92 (1956) [Polnisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. allg. Chem. Warschau (Polen). A. Kurtenacker

Eine Methode zur Bestimmung von Aminostickstoff in nicht hydrolysierten Phosphatiden geben L. W. Wheeldon und F. D. Collins[1] an. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß die freie Aminogruppe von Phosphatiden, die in Benzol

gelöst vorliegen, in Gegenwart von Triäthylamin direkt mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (FDNB) reagiert. Es lassen sich so Phosphatide mit freier Aminogruppe in Mengen von 0,02—2,5 μMol ohne Hydrolyse photometrisch bestimmen. Lecithin und andere Lipoide stören nicht. Die Resultate stimmen mit denen der Ninhydrinmethode überein. — *Ausführung. Extraktion der Phosphatide.* Frische *Rattenleber* wird mit 10 ml Chloroform-Methanol (2 : 1)/g homogenisiert, durch Glasfritte filtriert und noch zweimal mit je 5 ml/g extrahiert. Das Gesamtfiltrat bringt man im Vakuum unterhalb 30° C zur Trockne, nimmt den Rückstand in Äther auf, schüttelt im Scheidetrichter mit etwa 1/5 des Volumens an 0,1 n Salzsäure und setzt soviel Äthanol zu, daß die Emulsion verschwindet. Das Ausschütteln mit Salzsäure wiederholt man (Entfernung von Nichtphosphatidaminostickstoff) und wäscht mit Wasser. Die Ätherlösung bringt man im Vakuum unterhalb 30° C zur Trockne, löst den Rückstand in Leichtpetroleum (Kp 40—60° C) und hebt bei —10° C auf. Mit *Eigelb* verfährt man entsprechend. *Rinderhirn* extrahiert man nach J. Folch[2], dabei enthält nach Waschen mit Salzsäure (oben) Fraktion I nur Serin-, Fraktion III viel Serin-, aber wenig Äthanolamin-, Fraktion V dagegen viel Äthanolamin-, aber wenig Serinkephalin. — *Bestimmung.* Eine Probe, die 5—30 mg Phosphatid enthält, versetzt man mit rund 100 μMol (1 Tropfen) FDNB und 0,1 ml Triäthylamin in 5—10 ml Benzol und beläßt 2 Std bei 30° C. Das Lösungsmittel und die flüchtige Base entfernt man bei 80° C und 30 mm Hg, den FDNB-Überschuß und Nebenprodukte dagegen am Kühlfinger bei 80° C und weniger als 0,1 mm Hg. Die DNP-Phosphatide löst man in einem bekannten Volumen Leichtpetroleum und mißt die Extinktion bei 345 mμ ($\varepsilon = 16600$) oder 400 mμ ($\varepsilon = 6200$). Bei größeren Lipoidmengen (30—500 mg) steigert man die Reagensmengen proportional; außerdem muß man das Abdestillieren von FDNB und den Nebenprodukten einige Male unter Nachfüllen von Leichtpetroleum wiederholen. Wenn die Lipoide Substanzen enthalten, die bei 340—440 mμ absorbieren, ist besondere Vorsicht geboten. So enthält z. B. Rattenleber Vitamin A, das bei 328 mμ ein Absorptionsmaximum besitzt, jedoch kann die Messung bei 400 mμ vorgenommen werden. Beträgt der Aminostickstoffgehalt weniger als 5% vom Gesamtlipoidphosphor, muß man gegebenfalls an 1 g Hyflo Super-Cel/2 mg Lipoid adsorbieren. Das in Leichtpetroleum gelöste DNP-Lipoid gießt man auf die Säule, wäscht mit 10 ml Chloroform/g Adsorbens und eluiert die gelbe Zone mit Äthanol-Chloroform (1 : 1).

[1] Biochemic. J. **66**, 435—441 (1957). Univ. Canberra (Australien). — [2] J. biol. Chemistry **146**, 35 (1942). E. Müller, Würzburg

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Nucleinsäuren in Geweben beschreiben C. Costache, E. Nistor, C. Tănăsescu, E. Mico und A. Havas[1]. Aus den von säurelöslichem Phosphat und von Phosphatiden befreiten Geweben extrahiert man die Gesamtnucleinsäuren mit heißer 5%iger Trichloressigsäure. In diesem Extrakt bestimmt man die Ribonucleinsäure (Erfassungsgrenze 0,15 mg) colorimetrisch mit einer Vergleichslösung aus 0,01% Nilblau + 0,01% Methylorange und die Gesamtnucleinphosphorsäure nach Bells-Doisy-Briggs. Aus der Differenz läßt sich die Thymonucleinsäure berechnen.

[1] Studii Cercetări Chim. (Cluj) **7**, 167—174 (1956) [Rumänisch]. (Nach franz. Zus.fass. refer.) Fac. Farmac. Cluj (Rumänien). E. Müller, Würzburg

Ein titrimetrisches Verfahren zur Molekulargewichtsbestimmung von niederen Polynucleotiden teilen U. Al-Khalidi, G. Abu-Haydar, F. Chernigoy und S. E. Kerr[1] mit. Die Verff. bestimmen durch Titration mit 0,5 n Natronlauge mit Glaselektrode und Beckman-p_H-meter bis p_H 8 in CO_2-Atmosphäre das titrierbare

Phosphat. Zur Korrektur des Titrationswertes wird das gebundene Alkali (Na, K) flammenphotometrisch und das an Aminogruppen gebundene Chlorid nach Veraschen als AgCl bestimmt. Das titrierbare Phosphat erhält man dann zu: Titrationswert + Alkali — Chlorid. Das Gesamtphosphat wird nach C. H. FISKE und Y. SUBBAROW[2] bestimmt. Die Anzahl der Ribonucleinsäuren im Molekül kann dann nach der Formel $P_{ges.}/(P_{titr.}—P_{ges.})$ (Angaben in Molarkonzentrationen) errechnet werden. — Für 5 untersuchte Proben ergibt sich eine Molekulargröße von 7—16 Ribonucleinsäuren und ein Molekulargewicht von 2200—5500. Die Ergebnisse stimmen befriedigend mit denen überein, die durch Endgruppenbestimmung mit Hilfe von Phosphomonoesterase[3] und durch rechnerische Auswertung der Titrationskurve[4] erhalten werden.

[1] J. biol. Chemistry **228**, 487—493 (1957). Amer. Univ. Beirut (Libanon). — [2] J. biol. Chemistry **66**, 375 (1925); vgl. diese Z. **85**, 110 (1931). — [3] SCHMIDT, G. u. Mitarb.: J. biol. Chemistry **192**, 715 (1951). — [4] SCHMIDT, G., in CHARGAFF, E. u. J. N. DAVIDSON: The nucleic acids (New York) **1**, 567 (1955).

MARGOT ZIMMERMANN

Zur Bestimmung des radioaktiven Phosphors in Adenylnucleotiden modifizierte C. CESSI[1] die Methode von I. BERENBLUM und E. CHAIN[2]. Sie erfaßt den labilen Phosphor ($P_{18\ min}$) und den Gesamtphosphor (P_{tot}) in AMP, ADP, und ATP, die aus Meerschweinchenleber durch chromatographische Reinigung vom anorganischen Phosphor (P_{an}) erhalten werden. — *Ausführung. Reagenslösung.* In einem Scheidetrichter extrahiert man ein Gemisch aus 5 ml 10 n Schwefelsäure, 20 ml Wasser und 25 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung 3mal mit Isobutanol, wobei die optische Dichte des Extraktes bei 300 mμ etwa 0,025 in Bezug auf Isobutanol betragen muß. Das Reagens ist alsbald zu verwenden. Da Isobutanol Schwefelsäure mitextrahiert, wird deren Normalität wieder auf 1 eingestellt. — Zur *Ermittlung des anorganischen Phosphors* vermischt man 5 ml der zu prüfenden neutralen Lösung im Scheidetrichter mit 5 ml des Reagenses und mit 10 ml Isobutanol. Dann schüttelt man stark 30 sec lang, trennt die untere wäßrige Phase ab und wäscht den Isobutanolextrakt zweimal mit je 5 ml 1 n Schwefelsäure, überträgt ihn in ein graduiertes Reagensglas und füllt auf 10 ml mit Isobutanol auf. Bei Auftreten einer Trübung ist zu zentrifugieren. Die Konzentration des Phosphormolybdatextrakts liest man bei 300/mμ gegen Isobutanol als Bezugslösung gemeinsam mit einer Blindlösung ab, deren Wert subtrahiert wird. Eine P_{an}-Eichkurve wird für den Mengenbereich von 1—15 μg Phosphor aufgestellt. — Zur *Messung der Radioaktivität* bringt man die gleiche isobutanolische Lösung und die untere wäßrige Phase in einen Geiger-Müller-Zähler für Flüssigkeiten, den man mit einem elektronischen Impulszähler verbindet. Zu berücksichtigen ist neben dem natürlichen Abfall der Radioaktivität die Selbstabsorption, die von der unterschiedlichen Dichte der Lösungsmittel abhängt. Die in Isobutanol gemessene Impulszahl ist 1,15mal größer als in Wasser. An künstlichen Gemischen von Adenylnucleotiden und anorganischem Phosphat mit ^{32}P in verschiedener Verteilung wurde die Genauigkeit der Methode überprüft. — Zur *Bestimmung von labilem* $P_{18\ min}$ neben stabilem ADP und ATP wird auf dem Wasserbad 18 min mit 1n Schwefelsäure hydrolysiert. Die erhaltene Menge lag nahe dem theoretischen Wert für Pyrophosphat. — Zur *Bestimmung des Gesamtphosphors* werden die Nucleotide 4 Std lang mit 10 n Schwefelsäure auf 140° C erhitzt und nach Verdünnung auf 1 n nochmals auf dem Wasserbad 30 min erwärmt. Die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode entspricht der von BERENBLUM und CHAIN.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **33**, 701—703 (1957). Univ. Bologna (Italien). — [2] Biochemic. J. **32**, 295 (1938); vgl. diese Z. **132**, 450 (1951). H. FREYTAG